



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

EVALUACIÓN CATALÍTICA DE UN BIONANOCOMPOSITO GENERADO A PARTIR DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA Y *AGAVE LECHUGUILLA* EN LA DEGRADACIÓN DE LOS COLORANTES ROJO CONGO, VERDE MALAQUITA Y AZUL DE METILENO.

TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO
DE INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA
ALAN PEÑALOZA GARDUÑO

ASESOR:
DR. RAÚL ALBERTO MORALES LUCKIE

ASESOR EXTRERNO:
DRA. MARÍA GUADALUPE GONZÁLEZ PEDROZA

TOLUCA, ESTADO DE MÉXICO, ENERO DE 2023



Índice

Índice	I
Índice de Figuras	IV
Índice de Tablas.....	VII
Abreviaturas.....	VIII
Resumen	IX
Abstract.....	X
Introducción	XI
Capítulo I. Antecedentes	1
1.1 Nanotecnología	1
1.2 Nanomateriales	1
1.2.1 Clasificación de los nanomateriales	1
1.3 Nanopartículas metálicas	2
1.3.1 Clasificación de nanopartículas metálicas	3
1.3.2 Nanopartículas de plata	4
1.4 Síntesis de nanopartículas.....	4
1.4.1 Síntesis Top-Down.....	5
1.4.2 Síntesis Bottom-Up	7
1.5 Síntesis verde.....	8
1.5.1 Síntesis verde de nanopartículas de plata.....	10
1.5.2 <i>Heterotheca inuloides</i>	11
1.6 Bionanocompositos	11

1.6.1 <i>Agave lechuguilla</i>	12
1.7 Colorantes Orgánicos	12
1.7.1 Rojo congo	14
1.7.2 Verde malaquita	15
1.7.3 Azul de metileno	16
1.8 Degradación de colorantes orgánicos	17
Capítulo II. Técnicas de caracterización	19
2.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM)	19
2.2 Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS)	21
2.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	21
2.4 Espectroscopia UV-Visible (UV-Vis)	24
Hipótesis	28
Objetivos	28
General	28
Específicos	28
Capítulo III. Metodología	29
3.1 Síntesis del bionanocomposito de nanopartículas de plata y fibras de <i>Agave lechuguilla</i>	29
3.1.1 Preparación del extracto acuoso de <i>Heterotheca inuloides</i>	29
3.1.2 Preparación de las fibras de <i>Agave lechuguilla</i>	29
3.1.3 Preparación de la solución de nitrato de plata	30
3.1.4 Preparación del bionanocomposito	30
3.2 Degradación catalítica de los colorantes rojo congo, verde malaquita y azul de metileno	31

3.2.1 Preparación de los colorantes	31
3.2.2 Degradación catalítica.....	31
3.3 Caracterización del bionanocomposito	32
3.3.1 Caracterización de las fibras de <i>Agave lechuguilla</i> con y sin AgNPs a través de SEM y EDS	32
3.3.2 Caracterización de las fibras de <i>Agave lechuguilla</i> con y sin AgNPs a través de FTIR.....	32
3.4 Caracterización de las AgNPs a través de espectroscopia UV-Vis	32
Capítulo IV. Resultados y discusión	34
4.1 Síntesis del bionanocomposito	34
4.2 Caracterización de las fibras de <i>Agave lechuguilla</i> con y sin AgNPs por SEM-EDS.....	35
4.3 Caracterización de las fibras de <i>Agave lechuguilla</i> con y sin AgNPs por FTIR	44
4.4 Caracterización de las AgNPs a través de espectroscopía UV-Vis	45
4.5 Degradación catalítica de los colorantes.....	46
4.5.1 Rojo congo.....	46
4.5.2 Verde malaquita	55
4.5.3 Azul de metileno.....	62
4.6 Degradación simultanea de los colorantes rojo congo, verde malaquita y azul de metileno.....	71
Capítulo V. Conclusiones	75
Bibliografía	77

Índice de Figuras

Figura 1. Métodos top-down y bottom-up para la síntesis de nanopartículas (Ijaz et al., 2020).....	5
Figura 2. Mecanismo para la síntesis de nanopartículas utilizando extractos de plantas (Dhand et al., 2015)	9
Figura 3. Componentes del 4-Hydroxyazobenceno (Gürses et al., 2016)	14
Figura 4. Estructura molecular del colorante RC (Albeladi et al., 2020).....	15
Figura 5. Estructura molecular del colorante VM (Raval et al., 2016)	16
Figura 6. Estructura molecular del colorante AM (Naz et al., 2021).....	17
Figura 7. Componentes del microscopio electrónico de barrido (SEM) (Inkson, 2016)	19
Figura 8. Componentes de un espectrómetro FTIR (S. A. Khan et al., 2018).....	23
Figura 9. Componentes de un espectrofotómetro UV-Vis (Akash & Rehman, 2020) .	26
Figura 10. Preparación del extracto acuoso a) <i>Heterotheca inuloides</i> con agua para su ebullición b) Extracto acuoso después del calentamiento c) Filtrado del extracto acuoso	29
Figura 11. Preparación de las fibras de <i>Agave lechuguilla</i> a) Fibras cortadas b) Fibras después de la ebullición c) Fibras después del secado	30
Figura 12. Preparación del bionanocomposito a) Fibras sumergidas en una solución de AgNO ₃ b) Fibras después de agregar el extracto a la solución de AgNO ₃ c) Fibras después de 24 horas de reacción d) Fibras impregnadas con AgNPs después del secado	31
Figura 13. Degradación catalítica del colorante RC a) 0.2 g de bionanocomposito b) 0.2 g de bionanocomposito y 50 ml de colorante RC c) 0.2 g de bionanocomposito, 50 ml de colorante RC y 2 ml de borohidruro de sodio d) Colorante RC después de la degradación catalítica	32
Figura 14. Síntesis del bionanocomposito de AgNPs y fibras de <i>Agave lechuguilla</i> . a) Fibras de <i>Agave lechuguilla</i> lavadas b) Fibras de <i>Agave lechuguilla</i> sumergidas en extracto de <i>Heterotheca inuloides</i> por 24 horas c) Fibras de <i>Agave lechuguilla</i> después de la reducción de AgNPs.....	34

Figura 15. a) y b) son imágenes SEM de las fibras de <i>Agave lechuguilla</i> sin AgNPs, c), d), e) y f) son imágenes SEM de las fibras de <i>Agave lechuguilla</i> con AgNPs.....	35
Figura 16. Espectros EDS de las fibras de <i>Agave lechuguilla</i> con AgNPs en diferentes regiones de la muestra.....	41
Figura 17. Mapeo químico de las fibras de <i>Agave lechuguilla</i> con AgNPs	42
Figura 18. Espectros EDS de las fibras de <i>Agave lechuguilla</i> sin AgNPs.....	43
Figura 19. Espectros IR de la fibra sin AgNPs y fibra con AgNPs	44
Figura 20. Espectro UV-Vis de AgNPs sintetizadas con extracto de <i>Heterotheca inuloides</i>	45
Figura 21. a) Extracto de <i>Heterotheca inuloides</i> b) AgNPs sintetizadas con extracto de <i>Heterotheca inuloides</i>	46
Figura 22. Espectro UV-Vis del colorante RC con una concentración de 50 ppm.	47
Figura 23. Espectro UV-Vis de la degradación del colorante RC	48
Figura 24. Absorbancia y porcentaje de degradación vs. Tiempo para el colorante RC	48
Figura 25. Colorante RC a) antes y b) después de la degradación	50
Figura 26. Cinética de la degradación del colorante RC.....	51
Figura 27. Efecto del NaBH ₄ y del bionanocomposito en la degradación del colorante RC	52
Figura 28. Reacción de degradación del colorante RC (Albeladi et al., 2020)	54
Figura 29. Espectro UV-Vis de la degradación de los diferentes volúmenes utilizados del colorante RC	54
Figura 30. Espectro UV-Vis del colorante VM con una concentración de 50 ppm	56
Figura 31. Espectro UV-Vis de la degradación del colorante VM	57
Figura 32. Colorante VM a) antes y b) después de la degradación	57
Figura 33. Cinética de la degradación del colorante VM	58
Figura 34. Reacción de degradación del colorante VM (T. Goswami et al., 2021).....	59
Figura 35. Efecto del NaBH ₄ y bionanocomposito en la degradación del colorante VM	59
Figura 36. Espectro UV-Vis de la degradación de los diferentes volúmenes utilizados del colorante VM	61

Figura 37. Espectro UV-Vis del colorante AM con una concentración de 50 ppm	63
Figura 38. Espectro UV-Vis de la degradación del colorante AM	64
Figura 39. Absorbancia y porcentaje de degradación vs. Tiempo para el colorante AM	64
Figura 40. Colorante AM a) antes y b) después de la degradación	66
Figura 41. Cinética de la degradación del colorante AM	67
Figura 42. Reacción de degradación del colorante AM (Naz et al., 2021)	68
Figura 43. Efecto del NaBH ₄ y bionanocomposito en la degradación del colorante AM	69
Figura 44. Espectro UV-Vis de la degradación de los diferentes volúmenes utilizados del colorante AM	71
Figura 45. Espectro UV-Vis de la mezcla de los colorantes RC-VM-AM y de la mezcla de los colorantes RC-AM	72
Figura 46. Espectro UV-Vis de la degradación simultanea de la mezcla de los colorantes RC-VM-AM	73
Figura 47. Mezcla de los colorantes RC-VM-AM a) antes y b) después de la degradación	74

Índice de Tablas

Tabla 1. Rangos de número de onda para varios grupos funcionales (S. A. Khan et al., 2018).....	24
Tabla 2. Porcentajes de degradación para el colorante RC.....	49
Tabla 3. Datos cinéticos de la degradación del colorante RC.....	51
Tabla 4. Porcentajes de degradación del RC utilizando solo NaBH ₄ y bionanocomposito	52
Tabla 5. Porcentaje y tiempo de degradación para los diferentes volúmenes del colorante RC	55
Tabla 6. Datos cinéticos de la degradación del colorante VM	58
Tabla 7. Porcentajes de degradación del colorante VM utilizando solo NaBH ₄ y bionanocomposito	59
Tabla 8. Porcentaje y tiempo de degradación para los diferentes volúmenes del colorante VM.....	62
Tabla 9. Porcentajes de degradación para el colorante AM	65
Tabla 10. Datos cinéticos de la degradación del colorante AM	67
Tabla 11. Porcentajes de degradación del colorante AM utilizando solo NaBH ₄ y bionanocomposito	70

Abreviaturas

AgNPs	Nanopartículas de plata
CVD	Chemical Vapor Deposition
nm	Nanómetros
NPS	Nanopartículas
NaBH ₄	Borohidruro de sodio
SEM	Microscopio electrónico de barrido
EDS	Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva
FTIR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier
IR	Infrarrojo
M	Concentración molar
ppm	Partes por millón
RC	Rojo congo
VM	Verde malaquita
AM	Azul de metileno
A	Absorbancia
A ₀	Absorbancia inicial
A _t	Absorbancia en un momento específico

Resumen

En la actualidad, el desarrollo de nuevas técnicas para la eliminación de colorantes ha cobrado importancia debido a que las técnicas convencionales representan altos costos, consumos de energía y el uso de productos químicos, es así como la degradación catalítica de colorantes surge como una alternativa económica, segura y de alta eficiencia, para lograr esto se sintetizaron nanopartículas de plata (AgNPs) utilizando como bioreductor *Heterotheca inuloides* y fueron soportadas en fibras de *Agave lechuguilla* para obtener un bionanocomposito que fue utilizado como catalizador en la degradación de los colorantes rojo congo, verde malaquita y azul de metileno. El bionanocomposito fue caracterizado a través de SEM-EDS para observar los cambios en la superficie de las fibras así como la presencia de las AgNPs, también se caracterizó el bionanocomposito a través de FTIR con el fin de identificar los principales grupos funcionales y los cambios por la presencia de las AgNPs, las AgNPs también fueron caracterizadas por espectroscopia UV-Vis, la degradación catalítica utilizando borohidruro de sodio como agente reductor y el bionanocomposito como catalizador fue monitoreada a través de espectroscopia UV-Vis obteniendo un porcentaje de degradación mayor al 90% para todos los colorantes.

Abstract

Nowadays, the development of new techniques for the elimination of dyes has gained importance due to the fact that conventional techniques represent high costs, energy consumption and the use of chemical products, this is how the catalytic degradation of dyes emerges as an economic, safe and high efficiency alternative, to achieve this, silver nanoparticles (AgNPs) were synthesized using *Heterotheca inuloides* as bioreductant and were supported on *Agave lechuguilla* fibers to obtain a bionanocomposite that was used as catalyst in the degradation of the dyes congo red, green malachite and methylene blue. The bionanocomposite was characterized through SEM-EDS to observe the changes on the surface of the fibers as well as the presence of the AgNPs, the bionanocomposite was also characterized through FTIR in order to identify the main functional groups and the changes due to the presence of the AgNPs, the AgNPs were characterized through UV-Vis spectroscopy, the catalytic degradation using sodium borohydride as reducing agent and the bionanocomposite as catalyst was monitored through UV-Vis spectroscopy, obtaining a degradation percentage higher than 90% for all the dyes.

Introducción

Hoy en día se producen más de 7×10^8 kg de colorantes sintéticos al año en todo el mundo, estos colorantes son ampliamente utilizados en la industria textil, farmacéutica, alimenticia, cosmética, de plásticos, pinturas y papel, una vez que cumplen su propósito son desechados a los cuerpos de agua, los colorantes pueden causar daño al medio ambiente y a los organismos vivos debido a su toxicidad, es así como se han desarrollado varios métodos para su eliminación de los efluentes industriales y de otras masas de agua, las técnicas más utilizadas son la adsorción, oxidación, tratamiento biológico, filtración, entre otras, estas técnicas conllevan el uso de grandes cantidades de productos químicos, alto costo, consumo de energía, entre otros inconvenientes. Es así como el desarrollo de otras alternativas para la eliminación de los colorantes toma importancia, la reducción química utilizando borohidruro de sodio como agente reductor y AgNPs como catalizador para la degradación de los colorantes es una alternativa económica, segura y de alta eficiencia.

En el presente trabajo se estudió la degradación de los colorantes rojo congo, verde malaquita y azul de metileno, a través de una degradación catalítica utilizando borohidruro de sodio como agente reductor y un bionanocomposito de AgNPs y fibras de *Agave lechuguilla*, las fibras de *Agave lechuguilla* con y sin AgNPs fueron caracterizadas a través de la técnica SEM-EDS para observar la superficie de las fibras y la distribución de las AgNPs, las fibras también se caracterizaron a través de FTIR con el fin de identificar los principales grupos funcionales presentes, las AgNPs fueron caracterizadas con espectroscopia UV-Vis, la degradación catalítica fue monitoreada a través de espectroscopia UV-Vis con el fin de evaluar los porcentajes de degradación para cada uno de los colorantes.

Capítulo I. Antecedentes

1.1 Nanotecnología

Durante el último siglo la rama de la nanotecnología ha tenido un gran desarrollo, esta puede definirse como el desarrollo, síntesis, caracterización y aplicación de materiales y dispositivos a los cuales se han modificado su tamaño y forma a una nanoescala, el prefijo “nano” proviene del griego *nanos* o del latín *nanus* que significa pequeño (Kolahalam et al., 2019).

Un nanómetro es una milmillonésima parte de un metro (1×10^{-9}) unas cien mil veces más pequeño que el diámetro de un cabello humano, mil veces más pequeño que un glóbulo rojo, la nanotecnología involucra varias ramas de la ciencia como la biología, química, física, ingeniería, la base de la nanotecnología es el cambio en las propiedades de un material cuando su tamaño decrece a una escala nanométrica (Tarafdar et al., 2013).

1.2 Nanomateriales

Los nanomateriales son la base de la nanotecnología, son materiales con un tamaño de menos de 100 nm por lo menos en una de sus dimensiones, los nanomateriales presentan diferentes propiedades fisicoquímicas al material de origen (Kolahalam et al., 2019), como la relación superficie/volumen, propiedades mecánicas, térmicas y catalíticas, materiales como el oro que a escalas normales es químicamente inerte, pero en nanoescala se convierte en un potente catalizador (Deshpande & Meghe, 2014).

1.2.1 Clasificación de los nanomateriales

Los nanomateriales pueden ser clasificados en función de los materiales usados en el proceso de síntesis, el origen de los materiales y en función de la estructura o dimensión de estos. Un tipo de nanomateriales son los que están hechos a base de carbono y tienen diferentes morfologías, pueden ser tubos o esferas huecas, nanofibras de carbono, fullerenos y grafeno, se suelen utilizar la deposición química de vapor, arco de descarga eléctrica y ablación láser como métodos de síntesis (Singh et al., 2020).

También encontramos los nanomateriales basados en metales, el material de partida son iones metálicos, existen diferentes métodos para la síntesis de nanopartículas metálicas como los métodos químicos donde se emplean agentes reductores, las nanopartículas tienen una gran área superficial y una buena capacidad de absorción (Kolahalam et al., 2019).

Los nanomateriales de base orgánica están formados por materia orgánica distinta al carbono y material inorgánicos, la síntesis de estos se realiza mediante el autoensamblaje o la transformación de la materia orgánica en la estructura deseada (Singh et al., 2020).

Otro tipo de nanomateriales son los nanocompositos los cuales están formados por una capa de nanopartículas, se combinan con materiales metálicos, cerámicos, orgánicos, inorgánicos o polímeros, tienen diferentes morfologías en función de su síntesis y de las propiedades requeridas para aplicaciones específicas (Singh et al., 2020).

Los nanomateriales se pueden clasificar en cuatro tipos en función de sus dimensiones, cero dimensionales (0-D), las tres dimensiones del nanomaterial están en escala nanométrica, como las nanopartículas, unidimensionales (1-D), al menos una de sus dimensiones se encuentra por arriba de los 100 nm y las otras dos dimensiones por debajo de los 100 nm, los nanotubos y nanocables se encuentran dentro de este tipo, bidimensionales (2-D), dos dimensiones se encuentran dentro de escala nanométrica y la otra no como las nanocapas y nanorecubrimientos, tridimensionales (3-D), todas sus dimensiones se encuentran arriba de los 100 nm como los nanocompositos (Asha & Narain, 2020).

1.3 Nanopartículas metálicas

Podemos encontrar nanopartículas de diferentes tamaños, formas y estructuras, pueden ser esféricas, cilíndricas, tubulares, cónicas, planas, en espiral, o sin forma específica, con tamaños entre los 1 y 100 nm, pueden presentar una superficie uniforme o irregular (Ealia & Saravanakumar, 2017). Las nanopartículas metálicas son sintetizadas a partir de metales hasta llegar a un tamaño nanométrico, la mayoría de

los metales pueden formar nanopartículas, entre los más utilizados se encuentran el aluminio, cobalto, cobre, oro, plata, hierro, zinc, las nanopartículas tienen diversas propiedades como porosidad, altas relaciones superficie/volumen, densidad superficial de carga, estructuras cristalinas, coloración, debido a la resonancia de plasmón superficial las nanopartículas tienen características optoelectrónicas, nanopartículas de metales nobles y alcalinos como Cu, Au y Ag tienen una notable absorción en el espectro electromagnético (Salem et al., 2022).

1.3.1 Clasificación de nanopartículas metálicas

Las nanopartículas metálicas pueden ser clasificadas en monometálicas, bimetálicas, trimetálicas y de óxidos metálicos.

Las nanopartículas monometálicas están formadas por un solo metal el cual determina sus propiedades, pueden ser de diferentes tipos de acuerdo con el átomo metálico presente como magnéticas, metálicas o de metales de transición, se pueden sintetizar por diferentes rutas, pero la más común es por métodos químicos, pueden ser estabilizadas mediante el uso de grupos funcionales, se han utilizado en aplicaciones de electrónica, óptica, catálisis, adicionalmente también se emplean como agentes antimicrobianos contra microorganismos como *Escherichia coli*, *Streptococcus mutans*, *Streptococcus pyogenes* y *Bacillus subtilis* (Sharma et al., 2019).

Las nanopartículas bimetálicas están formadas de dos metales, tienen propiedades ópticas, térmicas, eléctricas y catalíticas en función de su tamaño y los metales que las componen, los constituyentes metálicos pueden alearse para modificar su estructura, generalmente se forman reduciendo dos iones metálicos al mismo tiempo con un proceso de estabilización adecuado (Sajid, 2022).

Las nanopartículas trimetálicas están formadas de tres metales, su actividad catalítica supera a la de las nanopartículas monometálicas y bimetálicas, se han usado diferentes métodos para su síntesis como microondas, reducción catalítica selectiva, microemulsión, coprecipitación y métodos hidrotérmicos, las nanopartículas trimetálicas tienen una superficie inestable y precipitan fácilmente reduciendo su

actividad catalítica, por lo tanto es necesario estabilizarlas con copolímeros de bloque, ligandos orgánicos, tensioactivos y dendrímeros (Sajid, 2022).

Las nanopartículas de óxidos metálicos se sintetizan para modificar las propiedades de sus respectivas nanopartículas de base metálica, las nanopartículas de óxidos metálicos son de interés debido a sus aplicaciones en catálisis, actividad antibacteriana, almacenamiento de energía, biomédicas, optoelectrónicas, otros tipos de nanopartículas utilizadas son óxido de aluminio (Al_2O_3), óxido de cerio (CeO_2), magnetita (Fe_3O_4), óxido de titanio (TiO_2) entre otras (Sajid, 2022).

1.3.2 Nanopartículas de plata

Las AgNPs tienen propiedades eléctricas, ópticas, térmicas, biológicas, por lo cual se han utilizado en diferentes aplicaciones como; revestimiento de equipos médicos, sensores ópticos, cosméticos, industria farmacéutica, industria alimentaria, administración de fármacos, agentes anticancerígenos, agentes antibacterianos (Beyene et al., 2017).

Las AgNPs también tienen propiedades catalíticas, polarizabilidad óptica y magnética, conductividad eléctrica y térmica, actividad antimicrobiana, sus propiedades ópticas se deben a la resonancia de plasmón superficial, las AgNPs adquieren un color en función de su tamaño y forma, la resonancia de plasmón es la responsable del color amarillo de las AgNPs en solución, cualquier cambio visible en las AgNPs indica la agregación de estas (Pandiarajan & Krishnan, 2017).

Las AgNPs son capaces de absorber y dispersar la luz, en función del tamaño y forma de la nanopartícula pueden presentar diferentes coloraciones, la interacción de las AgNPs con la luz es producida cuando los electrones de conducción presentes en la superficie del metal experimentan una oscilación colectiva cuando son excitados por la luz en longitudes de onda específicas, esto se conoce como resonancia de plasmón superficial (Abbasi et al., 2016).

1.4 Síntesis de nanopartículas

La síntesis de nanopartículas se puede dividir en dos enfoques como lo son top-down y bottom-up (Figura 1), en el enfoque top-down los materiales macroscópicos son

reducidos a nanoescala, esta reducción se logra a través de métodos físicos o químicos, el enfoque bottom-up, consiste en la manipulación de átomos o moléculas para lograr procesos de autoensamblaje para la formación de nanoestructuras, la síntesis top-down puede ocasionar imperfecciones en el material producido y contener impurezas, esto es una limitación debido a que las propiedades físicas y químicas de las nanopartículas están fuertemente ligadas a su estructura, la síntesis bottom-up es más favorable, razón por la cual se han desarrollado diversos métodos de síntesis bajo este enfoque (Ghiuță et al., 2017).

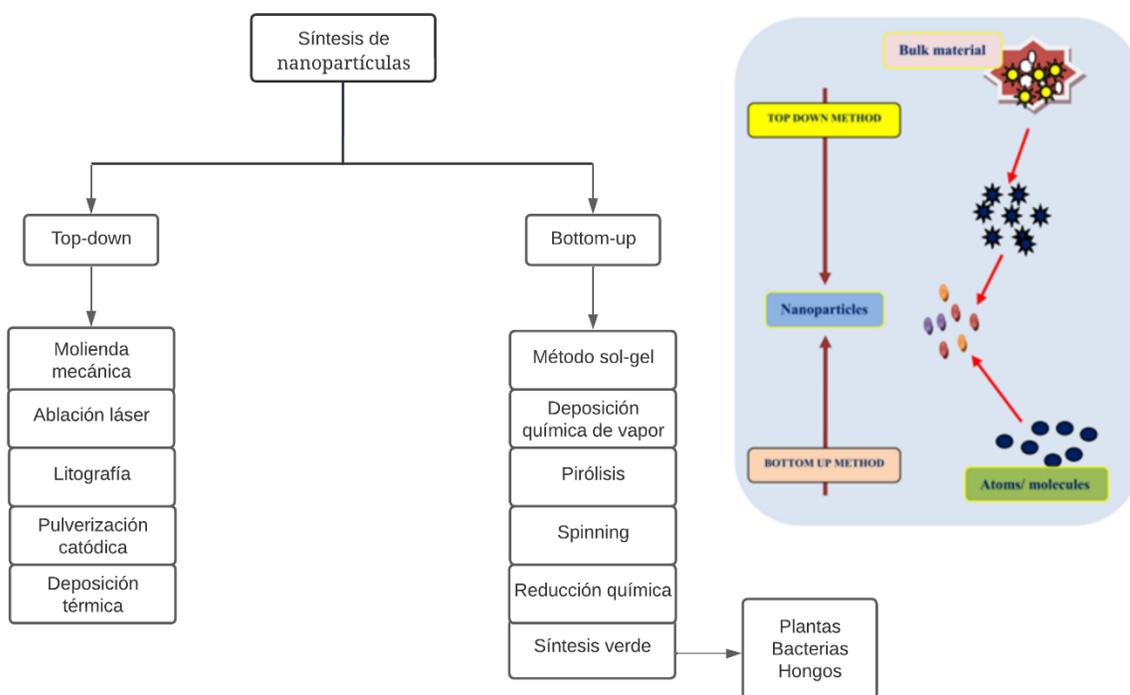


Figura 1. Métodos top-down y bottom-up para la síntesis de nanopartículas (Ijaz et al., 2020)

1.4.1 Síntesis Top-Down

El enfoque top-down o método destructivo es la reducción del material de origen a escala nanométrica, entre los métodos de síntesis más utilizados se encuentran la molienda mecánica, ablación láser, litografía, pulverización catódica y la descomposición térmica (Ealia & Saravanakumar, 2017).

En la molienda mecánica se introduce una carga de polvo metálico en un molino de alta energía junto con un medio de molienda, tiene como objetivo reducir el tamaño de partícula, normalmente se utilizan molinos de bolas para la síntesis de nanopartículas, el principio de funcionamiento se basa en el impacto de bolas contra el polvo, las bolas pueden rodar dentro de la cámara del molino en capas paralelas o pueden caer libremente impactando al polvo y al mismo tiempo a otras bolas, este tipo de proceso resulta ser bastante económico para la producción a gran escala de nanopartículas (Yadav et al., 2012).

La ablación laser consiste en la utilización de un láser como fuente de energía para la ablación de materiales sólidos, se concentra una alta cantidad de energía en un punto específico sobre una superficie sólida evaporando el material que absorbe la luz, la ablación es la eliminación de átomos de una superficie, implica procesos de un solo fotón (ruptura de enlaces químicos), también una excitación multifotónica (evaporación térmica), con este método se pueden generar nanopartículas de alta pureza, aunque es difícil controlar el tamaño, aglomeración y la estructura cristalina (Kim et al., 2017).

La nanolitografía o litografía es el estudio de la fabricación de estructuras nanométricas de entre 1 a 100 nm, la litografía es el proceso de impresión de la forma o estructura requerida sobre un material sensible a la luz que elimina selectivamente una porción de material, se pueden producir desde una sola nanopartícula hasta un conjunto de estas con la forma y tamaño deseado (Ijaz et al., 2020).

El sputtering o pulverización catódica consiste en la expulsión de átomos de la superficie de un material, denominado blanco, mediante el bombardeo con partículas energéticas, es un proceso de transferencia en el cual los átomos de un cátodo/objetivo son expulsados por el bombardeo de iones, los átomos expulsados se desplazan hasta chocar con un sustrato donde se depositan formando una capa, usualmente se emplea un gas inerte (Rane et al., 2018).

La deposición térmica es un proceso endotérmico en el cual la descomposición química se produce por efectos del calor rompiendo los enlaces químicos, la temperatura de descomposición se puede definir como la temperatura específica a la

cual en elemento se descompone químicamente, las nanopartículas son formadas por la descomposición de un metal (Ijaz et al., 2020).

1.4.2 Síntesis Bottom-Up

El enfoque bottom-up o método constructivo se basa en la aglomeración de material partiendo de átomos, luego formando clústeres y finalmente nanopartículas, los métodos de síntesis más utilizados son: sol-gel, deposición química de vapor, pirólisis, hilado y biosíntesis (Ealia & Saravanakumar, 2017).

En el método sol-gel existen dos componentes, el denominado sol que es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido y el gel, el proceso se compone de dos etapas la hidrólisis y condensación. En la hidrólisis se emplea agua para desintegrar los enlaces del precursor, también es el primer paso para la formación del gel, en la condensación se da la formación de nanopartículas, posteriormente se elimina el exceso de agua para determinar la estructura final del material obtenido (Dhand et al., 2015; Ealia & Saravanakumar, 2017).

La descomposición química de vapor o CVD (por sus siglas en inglés Chemical Vapor Deposition) es un proceso químico que consiste en hacer reaccionar los precursores volátiles en la fase gaseosa para formar un compuesto sólido que es depositado sobre una superficie, la deposición implica reacciones homogéneas en fase gaseosa y/o reacciones heterogéneas que ocurren cerca o en una superficie caliente propiciando la generación de polvo o una película sobre esta. La mayoría de las reacciones CVD son endotérmicas, por lo tanto, es necesario suministrar energía al sistema (Zhao et al., 2020).

La pirolisis es uno de los métodos más utilizados para la producción industrial de nanopartículas, el precursor es quemado por una flama y debe estar en estado líquido o como vapor, para ser alimentado a un horno a altas presiones a través de un orificio pequeño donde es quemado, los productos de la combustión o los subproductos son recuperados mediante aire para obtener las nanopartículas, la pirolisis es eficiente, barata y se pueden obtener altos rendimientos (Ealia & Saravanakumar, 2017).

El spinning es un método de síntesis en el cual se utiliza un reactor de disco giratorio, formado por un disco giratorio dentro de una cámara, el reactor comúnmente es llenado de nitrógeno u otros gases inertes para evitar reacciones eliminando el oxígeno, el disco puede girar a diferentes velocidades donde el precursor y agua son bombeados dentro de la cámara, el giro hace que los átomos se aglomeren y se depositan en el disco, parámetros como el caudal del líquido, la velocidad de rotación, la relación líquido/precursor, la ubicación de la alimentación, la superficie del disco, entre otros influyen en las características de las nanopartículas obtenidas (Ealia & Saravanakumar, 2017).

En la reducción química, una sal iónica es reducida en un medio apropiado en la presencia de surfactantes utilizando agentes reductores como lo son: borohidruro de sodio, glucosa, etilenglicol, etanol, citrato de sodio, hidrato de hidrazina, entre otros, las nanopartículas metálicas son recubiertas usualmente con citrato trisódico o lauril sulfato sódico (Suriati et al., 2014). Durante el proceso de síntesis si la reacción es rápida se formarán muchos núcleos metálicos y se obtendrán nanopartículas pequeñas, por otro lado, si la velocidad de reacción es lenta, las nanopartículas tenderán a aglomerarse, por tanto, la elección del surfactante es importante para determinar la estabilidad, solubilidad, reactividad y el tamaño durante la síntesis de nanopartículas (Jamkhande et al., 2019).

1.5 Síntesis verde

La síntesis verde o biosíntesis de nanopartículas surge como una alternativa a los métodos convencionales, solucionando problemas como altos costos, complicaciones con las reacciones y la seguridad, se busca reducir las amenazas a la salud y el ambiente, se utilizan métodos biológicos como los son microorganismos como hongos o bacterias, extractos de plantas, son métodos rentables, amigables con el ambiente, fáciles de escalar, además de que no utilizan altas presiones o temperaturas y no generan residuos químicos peligrosos (Suriati et al., 2014).

Las nanopartículas pueden ser sintetizadas utilizando diferentes partes de plantas como raíces, frutos, tallos, semillas y hojas, aunque el mecanismo para la síntesis de nanopartículas utilizando plantas aún no se ha dilucidado, se ha demostrado que los

ácidos orgánicos, proteínas, vitaminas y metabolitos secundarios como alcaloides, flavonoides, terpenoides, polisacáridos y compuestos heterocíclicos (Figura 2) son responsables de la formación de varios tipos de nanopartículas (Ijaz et al., 2020).

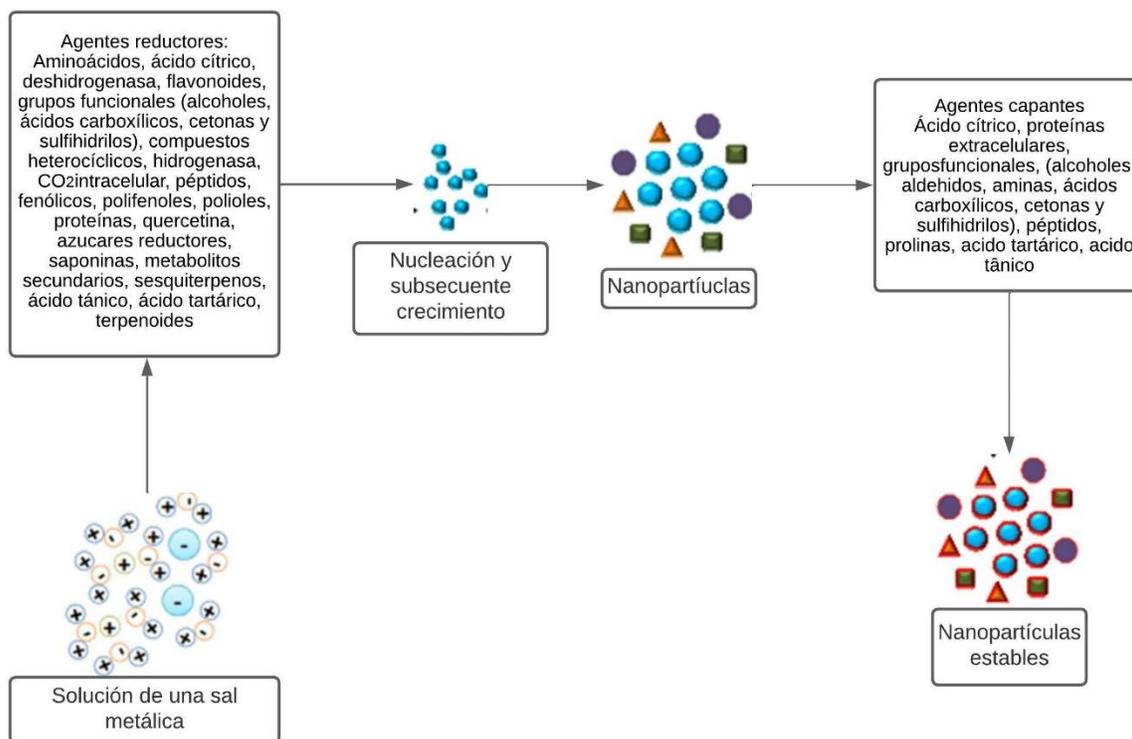


Figura 2. Mecanismo para la síntesis de nanopartículas utilizando extractos de plantas (Dhand et al., 2015)

Las bacterias procariontas, actinomicetos, hongos, algas y levaduras, se han utilizado como biorreactores para la síntesis de nanopartículas, los microorganismos captan iones metálicos del ambiente y los transforman en nanopartículas a través de enzimas generadas por actividades celulares, este tipo de síntesis se puede clasificar en intracelular y extracelular, en la intracelular los iones metálicos son transportados al interior de la célula para formar las nanopartículas, en la extracelular los iones metálicos son atrapados en la superficie de la célula y son reducidos en presencia de enzimas (Dhand et al., 2015).

1.5.1 Síntesis verde de nanopartículas de plata

La síntesis de AgNPs a partir de plantas es más común que utilizar microorganismos, las frutas, hojas, semillas, tallos y raíces de las plantas contienen biomoléculas como enzimas, alcaloides, polisacáridos, taninos, terpenoides, fenoles, vitaminas, los extractos de plantas sustituyen a los productos químicos tóxicos utilizados en la síntesis de nanopartículas como el borohidruro de sodio, al mismo tiempo estabilizan las nanopartículas mediante los flavonoides y terpenoides presentes en el extracto (Tarannum & Gautam, 2019).

Se han encontrado algunos compuestos relacionados directamente con la síntesis de AgNPs como los péptidos cíclicos, ácido sórbico, ácido cítrico, euphol, ácido ascórbico, ácido retinoico, ácido elágico, ácido gálico, taninos elágicos, gallato de epicatequina y teaflavina, estos compuestos actúan como bioreductor y estabilizador para las AgNPs (Rajan et al., 2015).

La temperatura, pH, tiempo de reacción y la relación entre el extracto y los iones de plata, son los principales factores que afectan la síntesis de las AgNPs, un cambio en la temperatura conduce a una mayor velocidad de reacción, en reacciones a altas temperaturas los compuestos termoestables juegan un papel importante para la obtención de mayores rendimientos, cuando se altera el pH las cargas de las moléculas presentes en el extracto se ven afectadas, dado que el ion Ag es un catión, el cambio en las cargas tienen un efecto en la síntesis de las nanopartículas, el tamaño y forma de las nanopartículas se puede ver afectado por la acidez o basicidad del medio de reacción, se ha encontrado que a pH bajos se forman nanopartículas de gran tamaño, por el contrario, a pH altos se forman nanopartículas pequeñas y muy dispersas, el tiempo de reacción influye en la forma, tamaño y estabilidad de las nanopartículas, a mayor tiempo de reacción el tamaño de las nanopartículas incrementa, aunque usualmente se requiere un tiempo de reacción corto para la formación de nanopartículas, donde se produce un cambio de color a marrón al momento de mezclar el extracto de la planta con los iones de plata, se ha reportado que se requieren varios días para la conversión completa de los iones de plata, la proporción en la que se encuentra el extracto de la planta y el precursor como lo puede

ser el nitrato de plata (AgNO_3) influye en la obtención de diferentes tamaños y formas de las nanopartículas, el uso de altas concentraciones de plata produce una reducción en el tiempo de reacción para la formación de nanopartículas, esto es importante si la concentración de fitoquímicos en el extracto no es lo suficientemente alta, los fitoquímicos son los responsables de reducir los iones plata de Ag^+ a Ag^0 , la concentración de estos afecta el tamaño y forma de las nanopartículas (Ahmed & Mustafa, 2020; Park, 2014).

1.5.2 *Heterotheca inuloides*

Heterotheca inuloides comúnmente conocida como árnica mexicana es usada en la medicina tradicional mexicana, las infusiones de la planta comúnmente se utilizan para aliviar contusiones y hematomas, a través de estudios fitoquímicos se han logrado aislar diferentes compuestos presentes en la *Heterotheca inuloides* como sesquiterpenos, flavonoides y fitoesteroles (Rodríguez-Chávez et al., 2015).

Heterotheca inuloides crece abundantemente en las regiones más frías y templadas de México, las flores secas de *Heterotheca inuloides* se han utilizado para el tratamiento de heridas y lesiones en la piel, la *Heterotheca inuloides* también ha sido reconocida como antioxidante, por su *actividad* inhibidora contra la peroxidación lipídica y la hemólisis oxidativa así como por su efectos antimicrobianos, antiinflamatorios, analgésicos y citotóxicos contra varias líneas celulares de tumores, los extractos acetónicos y metanólicos de la planta han sido caracterizados y se encontró que contienen poliacetilenos, cadinanos, triterpenos, esteroides, sesquiterpenos, flavonoides y glucósidos flavonoides (Coballase-Urrutia et al., 2011).

1.6 Bionanocompositos

Los bionanocompositos son materiales compuestos de un constituyente de origen biológico y partículas de entre 1 a 100 nm en al menos una de sus dimensiones, el uso de biopolímeros como la celulosa, almidón, alginato, dextrano, quitosán, entre otros, ha ganado importancia por ser materiales renovables y biodegradables, la celulosa es ampliamente usada, ya que proporciona una superficie y al mismo tiempo actúa como agente estabilizador y de recubrimiento para la síntesis de nanopartículas, las cadenas macromoleculares presentes en la celulosa actúan como una plantilla en la síntesis de

nanopartículas ayudando a la distribución de estas dentro de la matriz y también evitan la formación de agregados (M. Goswami et al., 2018).

Los bionanocompositos basados en celulosa poseen propiedades mejoradas, así como efectos sinérgicos entre el biopolímero y los materiales inorgánicos, las AgNPs han sido ampliamente estudiadas por sus propiedades, estas nanopartículas pueden ser inmovilizadas en la superficie de un biopolímero mejorando ampliamente sus propiedades y convirtiéndolo en un bionanocomposito (Maleki et al., 2017).

La celulosa tiene varias ventajas sobre otros materiales como lo son el bajo costo, excelentes propiedades mecánicas, sostenibilidad, biodegradabilidad, baja citotoxicidad y biocompatibilidad, además es el polímero natural más abundante, encontrándose fácilmente en plantas y algas. La composición química de la celulosa se basa en la unión de moléculas β -D-glucosa mediante enlaces β -1,4-O-glucosídico, la celulosa es un material fibroso y resistente cuyas propiedades finales dependen de su origen y tratamiento, es altamente cristalina debido a los enlaces de hidrógeno entre y dentro de las cadenas moleculares (Puiggali & Katsarava, 2017).

1.6.1 *Agave lechuguilla*

El *Agave lechuguilla* o lechuguilla es una especie propia de las zonas áridas y semiáridas de México y el sur de los Estados Unidos, se distribuye en los estados de Coahuila, Chihuahua, San Luis Potosí, Tamaulipas, Durango y en menor proporción en el centro del país, la fibra de esta planta es obtenida del cogollo, formado por las hojas más tiernas agrupadas al centro de la planta, de donde se obtiene la fibra de mayor calidad y con mayor valor comercial (Narcia Velasco et al., 2012).

El *Agave lechuguilla* aporta importantes beneficios socioeconómicos, la transformación de las fibras de esta planta origina la materia prima para la producción de cepillos para uso doméstico e industrial, el 93% de la producción es exportada a Estados Unidos, Países bajos, Suiza y Honduras (Carmona et al., 2017).

1.7 Colorantes Orgánicos

Un aditivo de color es una sustancia capaz de impartir su color a un substrato como una pintura, papel, algodón, en el que está presente, los colorantes y pigmentos son

los más utilizados para añadir color o cambiar el color de algo, los colorantes y pigmentos son ampliamente utilizados en la industria textil, farmacéutica, alimenticia, cosmética, de plásticos, pinturas, fotográfica y de papel, se estima que más de 10000 colorantes y pigmentos diferentes son utilizados en la industria y que se producen más de 7×10^8 kg de colorantes sintéticos al año en todo el mundo. Los colorantes son sustancias solubles o entran en disolución durante el proceso de aplicación y que imparten el color mediante la absorción selectiva de la luz, sus propiedades son definidas principalmente por su estructura química (Gürses et al., 2016).

Los colorantes son capaces de adherirse a una superficie a través de enlaces covalentes o formando complejos con metales o sales, por disolución, retención mecánica o por adsorción física, son compuestos aromáticos ionizantes y generalmente heterocíclicos, están compuestos por un grupo de átomos conocido como cromóforo el cual es responsable del color y auxocromo el cual influye en la intensidad del color (Chaudhary & Violet, 2020).

Los cromóforos son los responsables del color debido a que absorben selectivamente diferentes longitudes de onda de la luz visible y reflejan un cierto color, a la molécula que tiene un grupo cromóforo se le conoce como cromógeno, las moléculas de los colorantes también tienen otro grupo de átomos llamados auxocromos que al combinarse con el cromóforo (Figura 3) intensifica o mejora el color, los cromóforos y auxocromos actúan juntos para formar un colorante, los principales grupos cromóforos son el nitroso ($-N=O$), nitro ($-NO_2$), azo ($-N=N-$), carbonilo ($=C=O$), carbono-nitrógeno ($=C=NH$), carbono-azufre ($=C=S$), doble enlace carbono-carbono ($-C=C-$), los grupos auxocromos son grupos ionizables, los cuales pueden ser ácidos o básicos, los más comunes son amino ($-NH_2$), carboxilo ($-COOH$), sulfonato ($-SO_3H$) e hidroxilo ($-OH$) (Carmen & Daniela, 2012; Simion Beldean-Galea et al., 2018).

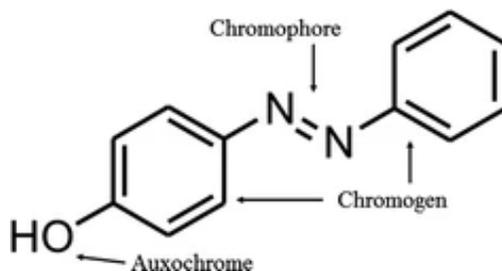


Figura 3. Componentes del 4-Hydroxyazobenceno (Gürses et al., 2016)

Los colorantes pueden ser clasificados de dos maneras, la primera es en función a sus características de aplicación, es decir, por su nombre genérico CI, como ácido, base, directo, disperso, mordiente, reactivo, colorante de azufre, también se clasifican en función a su estructura química como, nitro, azo, carotenoide, difenilmetano, xanteno, acridina, quinoleína, indamina, azufre, amino, entre otros, casi dos tercios de los colorantes orgánicos existentes son colorantes azoicos, los cuales son utilizados en diferentes procesos industriales como el teñido de textiles y cuero, fotografía, farmacéutica (Carmen & Daniela, 2012).

1.7.1 Rojo congo

El rojo congo (RC) es un colorante diazoico y aniónico directo a base de bencidina, es una sal de sodio con fórmula molecular $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$ (Figura 4) y peso molecular de $696.66 \frac{g}{mol}$, es el primer colorante azoico sintético producido capaz de teñir directamente el algodón, se presenta en cristales de color rojo, es un derivado de la bencidina y el ácido naftoico, y se metaboliza en productos cancerígenos, se ha investigado como mutágeno, es un irritante cutáneo, ocular y gastrointestinal, tiene cierta afinidad con las fibras de celulosa por lo cual es usado en la industria textil, las aguas residuales contaminadas con RC son difíciles de tratar debido a su estructura aromática compleja, proporcionando una estabilidad fisicoquímica, térmica y óptica, así como una resistencia a la biodegradación y fotodegradación (Yaneva & Georgieva, 2012).

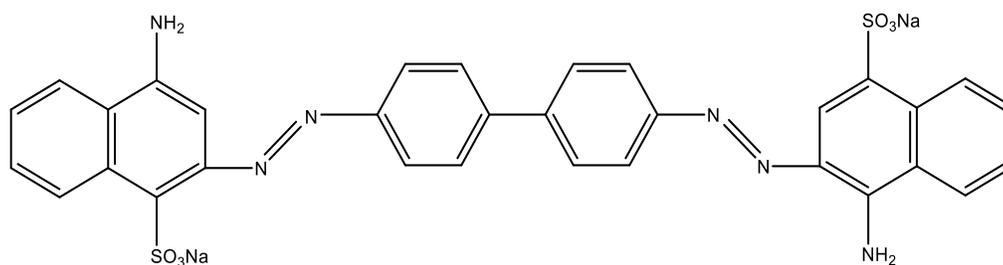


Figura 4. Estructura molecular del colorante RC (Albeladi et al., 2020)

El RC contiene un cromóforo azo (-N=N-) y un auxocromo ácido (-SO₃H) asociado a la estructura del benceno, el grupo azo es importante debido a su capacidad de dar color al compuesto, en solución acuosa el RC tiene una banda principal a una longitud de onda (λ) de 488-500 nm (pH~8), asignada a la absorción del monómero aniónico, además presenta dos bandas de absorción en la región ultravioleta en las longitudes de onda 235 y 347 nm, atribuidas a los anillos bencénicos y naftaleno (SREEREMYA, s/f; Yaneva & Georgieva, 2012).

1.7.2 Verde malaquita

El verde malaquita (VM) es un colorante catiónico soluble en agua, se presenta en forma de polvo verde cristalino, entra dentro de la categoría del trifenilmetano, su uso ha sido prohibido en varios países y no es aprobado por la FDA (Food and Drug Administration), aun así se sigue usando ampliamente para el teñido de algodón, yute, papel, seda, lana y productos de cuero, también tiene usos como antiséptico y fungicida para los seres humanos, antibacteriano y antifúngico en la acuicultura y en la incubación de peces comerciales debido a su bajo costo, fácil disponibilidad y la falta de un sustituto adecuado, debido a su naturaleza mutagénica y cancerígena, puede causar daños al sistema nervioso, sistema reproductivo, hígado, cerebro y riñón, además la presencia de concentraciones bajas de verde malaquita puede colorear grandes masas de agua, reduciendo la fotosíntesis al impedir el paso de la luz solar e inhibiendo el crecimiento de la vida acuática (Raval et al., 2016).

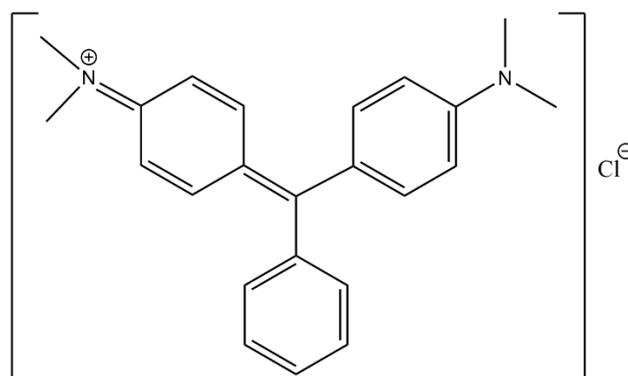


Figura 5. Estructura molecular del colorante VM (Raval et al., 2016)

El VM es un colorante del tipo trifenilmetano con fórmula molecular $C_{23}H_{25}N_2Cl$ (Figura 5), en su estructura química encontramos un grupo amino y un cromóforo con iones positivos (Jinendra et al., 2019). El colorante verde malaquita presenta tres picos en el espectro de absorción, el pico principal se encuentra en 618 nm, los otros dos picos en 312 y 245 nm respectivamente (Rathore & Devra, 2022), el pico en 618 se asocia con el grupo funcional $-C=C-$, mientras que el pico que se encuentra en 245 se asocia a los anillos aromáticos presentes en la estructura molecular (Sirdeshpande et al., 2018).

1.7.3 Azul de metileno

El azul de metileno (AM) es un colorante básico heterocíclico aromático con peso molecular de $319.85 \frac{g}{mol}$, es un colorante catiónico con un anillo tiazina, su fórmula molecular es $C_{12}H_{18}N_3ClS$ (Figura 6) y con una absorbancia máxima a los 664 nm, el color del AM depende de sus grupos cromóforo y auxocromo, el cromóforo presente en el AM es el sistema conjugado N-S en el heterociclo aromático central, conocido como anillo tiazina, el grupo auxocromo son los grupos que contienen nitrógeno con electrones de par solitario en el anillo de benceno, el espectro de absorción del AM presenta un pico de absorción máxima a los 664 nm asociado a un monómero del AM, otro pico de absorción a los 612 nm asociado a un dímero del AM, también aparecen otras dos bandas alrededor de los 292 y 245 nm asociados a los anillos de benceno sustituidos (I. Khan et al., 2022).

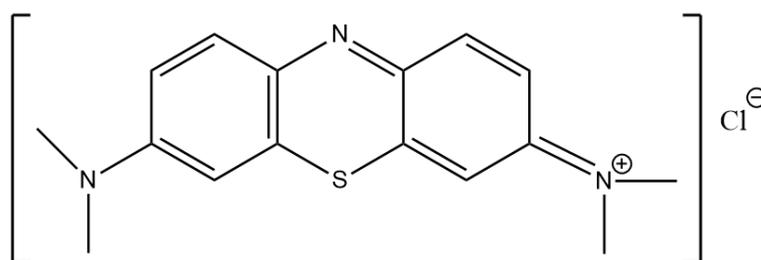


Figura 6. Estructura molecular del colorante AM (Naz et al., 2021)

El AM tiene varias aplicaciones biomédicas y es usado como agente terapéutico para tratar la anemia y malaria, es utilizado en la medicina veterinaria, así mismo tiene aplicaciones en la industria textil, farmacéutica, papel, pintura, medicina, alimenticia, es el colorante más común en la industria textil, se adhiere firmemente al algodón (I. Khan et al., 2022; Rafatullah et al., 2010).

1.8 Degradación de colorantes orgánicos

Los colorantes son una necesidad en varias industrias como se mencionó anteriormente y comúnmente una vez que cumplen su propósito la mayoría son desechados a los cuerpos de agua, cuatro industrias son las principales causantes de la presencia de colorantes en los efluentes liberados al ambiente, la industria textil libera la mayor cantidad de efluentes (54%), contribuyendo con más de la mitad de los efluentes en todo el mundo, la industria del teñido (21%), industria de papel y pulpa (10%), industria del curtido y pintura (8%) y la industria de fabricación de colorantes (7%) (Katheresan et al., 2018).

El nivel de toxicidad de un colorante es importante debido a los diversos efectos que puede ocasionar sobre el medio ambiente y los organismos vivos, por lo tanto, el estudio de los colorantes y sus metabolitos es importante para establecer estrategias con el fin de reducir sus efectos negativos, algunos colorantes no poseen una toxicidad significativa, mientras otros como los colorantes azoicos son cancerígenos, debido a que pueden producir aminas aromáticas tras la ruptura del grupo azo. Para controlar los efectos nocivos de los colorantes se han desarrollado varios métodos para su eliminación de los efluentes industriales, esto puede lograrse mediante métodos físicos, químicos y biológicos, entre las técnicas más utilizadas se encuentran la

adsorción, oxidación, tratamiento biológico, tratamiento electroquímico, filtración por membrana, coagulación-floculación, entre otras (Ahmad et al., 2015).

Las técnicas mencionadas anteriormente para la eliminación de colorantes tienen varios inconvenientes como lo son la mineralización incompleta, consumo de productos químicos, funcionan a escala de laboratorio, dependencia de pH, altos consumos de energía y altos costos de material, entre otros. Entre las técnicas para la eliminación de colorantes la reducción química destaca debido a su alta eficiencia, fácil operación y bajo costo, con esta técnica los colorantes se convierten en productos menos tóxicos y los cuales pueden ser degradados antes de ser liberados al ambiente. Específicamente, la reducción química utilizando borohidruro de sodio (NaBH_4) como agente reductor es una alternativa económica, segura y de alta eficiencia para lograr la degradación catalítica de colorantes, siendo superior a otros métodos en términos de menor consumo de tiempo, diseño simple, fácil operación, además este proceso es termodinámicamente favorable, aunque cinéticamente inviable en ausencia de un catalizador.

Para lograr la reducción química se emplean nanomateriales metálicos como las AgNPs, ya que cumplen la función de ser un mediador redox mejorando así las tasas de degradación de los colorantes, un mediador redox consiste en un par redox acompañado de una alta tasa de transferencia de electrones, estimula la interacción entre una especie donante de electrones como lo es el borohidruro de sodio y una especie aceptora de electrones como los colorantes (Naz et al., 2021).

Capítulo II. Técnicas de caracterización

2.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscope) es comúnmente utilizado para observar la superficie de materiales, el SEM se utiliza un haz de electrones de alta energía el cual es direccionado hacia la muestra, al chocar está se liberan electrones y rayos X los cuales son analizados y proporcionan información acerca de un material como la topografía, morfología, composición, información cristalográfica, la morfología indica la forma y tamaño, mientras que la topografía indica las características de una superficie, el SEM puede conseguir imágenes de alta calidad y una resolución espacial de 1 nm, así como conseguir aumentos de hasta 300,000 veces (Inkson, 2016).

El SEM se compone de los siguientes elementos (Figura 7):

- Cañón de electrones
- Vacío
- Columna: lente condensadora, bobina de barrido, lente objetivo, estigmatizador, portamuestras, detector.

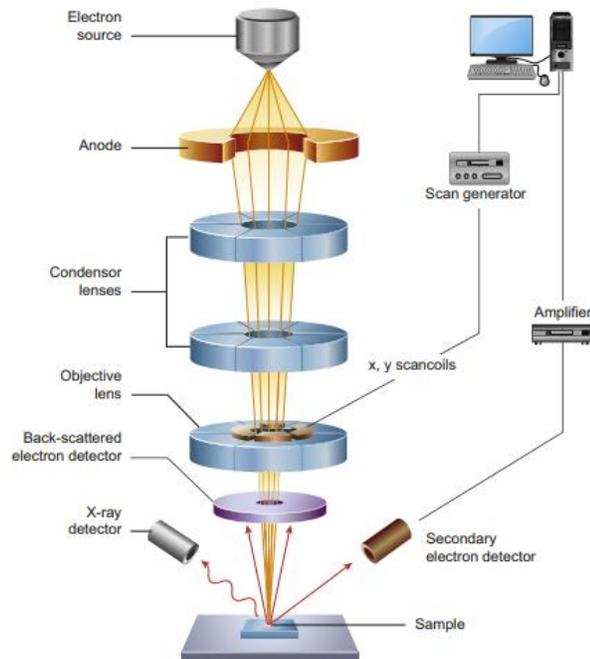


Figura 7. Componentes del microscopio electrónico de barrido (SEM) (Inkson, 2016)

El cañón de electrones emite el haz de electrones, el equipo debe operar al vacío, el haz sigue una trayectoria vertical a través de campos electromagnéticos y los lentes, el haz de electrones es enfocado por el lente objetivo sobre la muestra, a continuación, el haz enfocado comienza a escanear un área específica de la superficie de la muestra, el haz realiza un barrido a través de la superficie con la ayuda de bobinas deflectoras y esto es controlado por el generador de escaneo, el aumento controla el tamaño del patrón de barrido, cuando el haz de electrones golpea el material se producen un gran número de señales, se emiten electrones y rayos X, estas señales son analizadas por el detector y se convierten en imágenes .

El SEM utiliza un portamuestras donde la muestra debe ser fijada, generalmente se usa cinta de carbono de doble cara para fijar la muestra, se coloca una capa fina o una pequeña cantidad de la muestra para que se adhiera correctamente, el principio de funcionamiento del SEM es que los electrones primarios liberados por la fuente proveen de energía a los electrones de la muestra los cuales pueden ser liberados como electrones secundarios (SE) y la imagen es formada recolectando los electrones secundarios de cada punto de la muestra, el requerimiento básico para el funcionamiento del SEM es operar bajo vacío para evitar la interacción de los electrones con moléculas de gas y así poder obtener una imagen de alta resolución, los electrones primarios son producidos y emitidos por un cañón de electrones donde son acelerados aplicando energía en el rango de 1-40 keV, estos electrones son concentrados y confinados en un haz monocromático de 100 nm o menos con la ayuda de lentes electromagnéticos, los electrones primarios confinados escanean la superficie de la muestra mediante bobinas de barridos, cuando los electrones primarios inciden sobre la muestra se producen varios tipos de interacciones, generándose electrones secundarios, electrones retrodispersados, fotones (rayos X utilizados para el análisis elemental) y luz visible (catodoluminiscencia), estas señales son recogidas por los detectores y son manipuladas por una computadora para formar la imagen requerida, en función de la señal detectada se pueden obtener diferente información de la muestra, los más importantes son los electrones secundarios, ya que estos

proporcionan información acerca de la morfología y topología de la muestra (Akhtar et al., 2018).

2.2 Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS)

La espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS) es utilizada en la detección de la composición elemental de una sustancia mediante el uso del SEM, la EDS es capaz de detectar elementos cuyo número atómico es superior al boro y con una concentración de al menos 0.1% en la muestra, al colisionar el haz de electrones con la muestra, se producen rayos X característicos, bajo el principio de que ningún elemento tiene el mismo espectro de emisión de rayos X, se pueden identificar y medir su concentración, los rayos X generados son el resultado de la interacción del haz de electrones primarios y el núcleo del átomo de la muestra, los electrones primarios excitaran los electrones del núcleo del átomo, expulsando un electrón y creando un espacio vacío, un electrón de la capa exterior (de mayor energía) reemplazara al electrón expulsado y se liberaran rayos X, estos rayos X emitidos se compondrán de un continuo de rayos X generados por la desaceleración del electrón y de rayos X característicos generados como resultado de que el electrón de la capa superior llene el agujero del electrón en la capa del núcleo. El continuo de rayos X no es primordial para la identificación de los elementos de la muestra, los rayos X característicos son registrados por el espectrómetro de dispersión de energía para la medición de la composición elemental de la muestra (Abd Mutalib et al., 2017).

2.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier FTIR es una técnica utilizada para identificar grupos funcionales en los materiales, la espectroscopia infrarroja mide la absorción de la radiación IR (infrarrojo) de cada enlace en la molécula y como resultado se obtiene un espectro que se designa como % de transmitancia contra longitud de onda (cm^{-1}). Para poder determinar los grupos funcionales de una molécula esta debe de ser IR activa, es decir que tiene un momento dipolar, cuando la radiación IR interactúa con el enlace covalente de los materiales que tienen un dipolo eléctrico, la molécula absorbe energía y el enlace comienza a oscilar hacia adelante y hacia atrás, por lo tanto, la oscilación que causo el cambio en el momento dipolo neto debe

absorber radiación IR. La región IR se encuentra entre las regiones de la luz visible y microondas del espectro electromagnético, se divide en tres regiones principales, el IR cercano ($14000-4000\text{ cm}^{-1}$), el IR medio ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) y el IR lejano ($400-40\text{ cm}^{-1}$) (S. A. Khan et al., 2018).

La espectroscopia FTIR tiene dos objetivos principales, la elucidación estructural e identificación de compuestos, dado que la combinación de vibraciones o rotaciones fundamentales de varios grupos funcionales con otros átomos de la molécula producen un espectro IR único y complejo para cada compuesto, muchos grupos funcionales presentan una absorción IR característica en rangos de frecuencia específicos y estrechos, uno de los métodos más fáciles para la identificación de un compuesto orgánico es encontrar un espectro IR de referencia que coincida con el del compuesto desconocido. La transmitancia (T) se define como la relación entre la intensidad de la luz que viene de la muestra (I) y la intensidad del rayo incidente (I_0), la absorbancia (A) es el logaritmo en base 10 del recíproco de la transmitancia, expresado en la ecuación (1)

$$A = \log_{10} \left(\frac{1}{T} \right) = -\log_{10} T = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) \quad (1)$$

El espectro del porcentaje de transmitancia (%T) contra el número de onda en (cm^{-1}) proporciona un mejor contraste entre la intensidad de las bandas fuertes y débiles porque la transmitancia va de 0 a 100% mientras que la absorbancia va desde el infinito hasta el cero, el porcentaje de transmitancia se expresa en la ecuación (2)

$$\%T = \left(\frac{I}{I_0} \right) \times 100 \quad (2)$$

La espectroscopia FTIR se desarrolló para resolver los problemas de los instrumentos de dispersión, ya que estos tardaban demasiado tiempo en realizar el análisis, por lo cual se implementó el uso de un dispositivo óptico llamado interferómetro, este dispositivo produce una señal que tiene todas las frecuencias IR codificadas en ella, los interferómetros utilizan un divisor de haz, el cual recibe el haz entrante y lo divide en dos haces ópticos, uno de estos haces se refleja en un espejo fijo, el otro haz se refleja en un espejo que tiene un mecanismo el cual le permite moverse a una distancia

corta del divisor de haz, como el camino recorrido por una haz es de una longitud fija y el otro cambia constantemente al moverse el espejo, la señal obtenida del interferómetro es resultado de que los dos haces interfieran entre si produciendo un interferograma (Dutta, 2017).

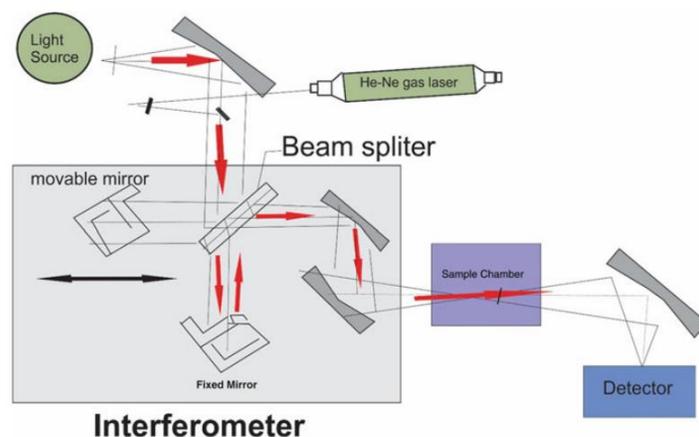


Figura 8. Componentes de un espectrómetro FTIR (S. A. Khan et al., 2018)

Los componentes de un espectrómetro FTIR (Figura 8) son una fuente de luz IR, un interferómetro, un compartimento para la muestra, detector, amplificador y ordenador, la fuente de luz genera una radiación que incide en la muestra pasando por el interferómetro y llegando al detector, a continuación, el amplificador y el convertidor analógico-digital amplifican la señal y la convierten en digital (interferograma), finalmente el interferograma se traduce en el espectro a través del uso de la transformada de Fourier, el interferómetro más usado es el interferómetro de Michelson.

La espectroscopía FTIR se utiliza mayormente para el estudio de moléculas orgánicas, al absorber la radiación IR se producen dos tipos de movimiento dentro de las moléculas, la vibración de estiramiento provoca un cambio en la longitud de los enlaces y la vibración de flexión provoca un cambio en el ángulo de los enlaces, en la Tabla 1 se pueden observar los rangos de longitud de onda en los cuales diferentes grupos funcionales absorben energía, el cambio en la longitud de los enlaces se produce a una energía más alta, para las moléculas orgánicas el espectro IR se puede dividir en cuatro partes (S. A. Khan et al., 2018).

- 4000-2500 cm^{-1} : absorción de enlaces simples de hidrogeno con otros elementos (O-H, N-H, C-H).
- 2000-2500 cm^{-1} : absorción de enlaces triples, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{N}$.
- 1500-2000 cm^{-1} : absorción de enlaces dobles, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$.
- 400-1500 cm^{-1} : en la región entre 1000-1500 cm^{-1} aparecen enlaces C-O y C-C, y vibraciones de flexión, en la región entre 700-400 cm^{-1} se encuentran las señales características para varios compuestos

Tabla 1. Rangos de número de onda para varios grupos funcionales (S. A. Khan et al., 2018)

Rango (cm^{-1})	Grupo funcional
3200-3500	O-H (estiramiento)
2500-3000	Carboxilo, O-H
3300-3500	N-H (estiramiento), las aminas primarias presentan dos picos, las secundarias un pico y las terciarias no presentan pico
2260-2220	Nitrilo (CN)
2950-2850	C-H (estiramiento)
3010-3100	=C-H (estiramiento)
1620-1680	C=C (estiramiento)
1740-1690	Aldehído, C=O
1750-1680	Cetona, C=O
1750-1735	Éster, C=O
1780-1710	Acido carboxílico, C=O
1690-1630	Amida, C=O
2800-2700	Aldehído, C-H (estiramiento)

2.4 Espectroscopia UV-Visible (UV-Vis)

La espectroscopia UV-visible permite medir las interacciones de la luz ultravioleta (UV) y visible con diferentes compuestos químicos en el rango de las longitudes de onda de

200 a 800 nm, esta técnica hace uso de las interacciones físicas entre la luz y de los analitos de una muestra, como la absorción, dispersión, difracción, refracción y reflexión, la absorción de luz UV y visible se limita a cromóforos específicos y especies con grupos funcionales específicos (Power et al., 2019). El agua y alcoholes son en su mayoría transparentes y no absorben energía en el rango UV-visible, la acetona y la dimetilformamida (DMF) son buenos disolventes para compuestos insolubles en alcohol o agua, aunque absorben luz por debajo de 320 y 275 nm, respectivamente.

Los desplazamientos de estas bandas hacia longitudes de onda más largas se conocen como desplazamiento batocrómico (desplazamiento al rojo) y los desplazamientos hacia longitudes de onda más cortas se conocen como desplazamiento hipsocrómico (desplazamiento al azul), un aumento en la intensidad del pico de una banda de absorción se conoce como hipercromía y el efecto contrario es la hipocromía, los disolventes pueden influir en la intensidad de la absorbancia y en los desplazamientos de la longitud de onda.

La espectroscopia UV-Vis se basa en las transiciones electrónicas producidas cuando las moléculas orgánicas absorben luz y los electrones son excitados desde un orbital de menor energía (orbital ocupado de mayor energía HOMO) a un orbital desocupado de mayor energía (orbital desocupado de menor energía LUMO), la separación energética entre estos orbitales corresponde a la cantidad de energía absorbida (Rocha et al., 2018). Bajo condiciones específicas la absorbancia (A) es directamente proporcional a la concentración de una especie absorbente en la solución, esto se conoce como ley de Lambert -Beer representado en la ecuación (3)

$$A = a \cdot b \cdot C \quad (3)$$

Donde A es la absorbancia, a es la absortividad (cm^{-1} concentración $^{-1}$), b es la longitud de trayectoria a través de la solución en cm y c es la concentración de las especies absorbentes (M, mg/mL, %), la absorbancia no tiene unidades ya que es el logaritmo de la relación entre la intensidad de los rayos como se muestra en la ecuación (1), la absortividad depende de las propiedades moleculares de la especie, es dependiente de la longitud de onda y puede variar dependiendo del entorno químico, si la

concentración del analito se encuentra en unidades de molaridad, la absorptividad se presenta en unidades de $\text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$, bajo estas condiciones la absorptividad se designa con el símbolo ϵ , representado el coeficiente de absorptividad molar, la ley de Beer-Lambert bajo estos términos es representada como se muestra en la ecuación (4) (Penner, 2017).

$$A = \epsilon bc \quad (4)$$

Los componentes principales de un espectrofotómetro UV-Vis (Figura 9) son la fuente de luz, monocromador, la celda para alojar la muestra, detector y registrador, la fuente de luz proporciona la luz necesaria para el análisis en forma de luz policromática, el espectrofotómetro UV-vis utiliza dos fuentes de luz, para la luz UV se utilizan lámparas de deuterio, hidrogeno o xenón, mientras que para la luz visible se utilizan lámparas de vapor de mercurio, tungsteno o carbono, el monocromador recibe la luz policromática y la dispersa según la longitud de onda, la luz policromática es colimada y golpea un elemento de dispersión en un ángulo, la luz es separada en las longitudes de onda que la componen, al girar el elemento de dispersión es posible que la longitud de onda deseada salga del monocromador por una rendija, las celdas para alojar la muestra están hechas de plástico, vidrio o cuarzo de grado óptico que no absorben la luz, el detector mide la cantidad de luz que pasa a través de la muestra y convierte los fotones en señales eléctricas, la intensidad de esta señal depende de la cantidad de luz absorbida (Akash & Rehman, 2020).

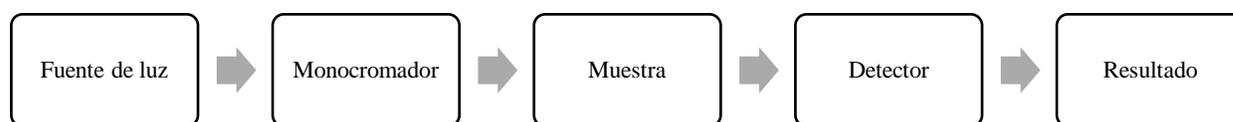


Figura 9. Componentes de un espectrofotómetro UV-Vis (Akash & Rehman, 2020)

La preparación de las muestras para la medición la absorbancia tiene varios casos, el más simple es cuando la solución que contiene el analito puede medirse directamente después de una homogenización para asegurar una muestra representativa, en este caso la solución de referencia sería simplemente el disolvente como el agua, en casos

más complejos, algunas veces es necesario modificar químicamente el analito, debido a que el analito no absorbe luz, al ser modificado se obtiene una especie capaz de absorber luz y así poder obtener la medición de la absorbancia, esto es común en técnicas de colorimetría (Penner, 2017).

Hipótesis

El bionanocomposito sintetizado a partir de nanopartículas de plata y fibras de *Agave lechuguilla* tendrá la capacidad de catalizar la degradación de los colorantes rojo congo, verde malaquita y azul de metileno.

Objetivos

General

Evaluar la actividad catalítica del bionanocomposito en la degradación de los colorantes rojo congo, verde malaquita y azul de metileno.

Específicos

Sintetizar nanopartículas de plata y soportarlas en fibras de *Agave lechuguilla* a partir de extracto de *Heterotheca inuloides*.

Caracterizar las nanopartículas de plata soportadas en fibras de *Agave lechuguilla* mediante microscopia electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS) y espectroscopia infrarroja con la transformada de Fourier (FITR).

Identificar el plasmón de resonancia superficial (SPR) de las nanopartículas de plata sintetizadas con extracto de *Heterotheca inuloides*.

Evaluar el porcentaje de degradación de los colorantes rojo congo, verde malaquita y azul de metileno mediante espectroscopia UV-Visible (UV-Vis).

Capítulo III. Metodología

3.1 Síntesis del bionanacomposito de nanopartículas de plata y fibras de *Agave lechuguilla*

3.1.1 Preparación del extracto acuoso de *Heterotheca inuloides*

El árnica mexicana o *Heterotheca inuloides* fue obtenida de la marca de té Therbal®, el extracto acuoso se preparó llevando al punto de ebullición 1 g de *Heterotheca inuloides* por cada 100 ml de agua destilada a 100 °C por 10 minutos, posteriormente el extracto es filtrado en caliente con un papel filtro Whatman No. 5 para remover los sólidos, se deja enfriar a temperatura ambiente y se almacena a 4 °C para su uso posterior.

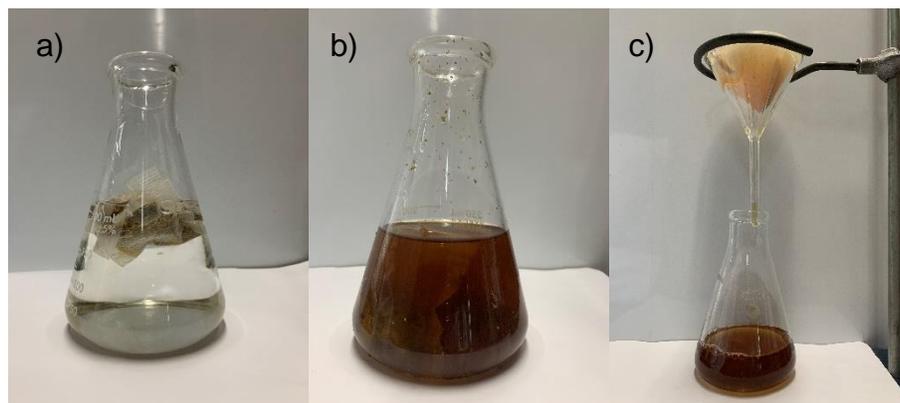


Figura 10. Preparación del extracto acuoso a) *Heterotheca inuloides* con agua para su ebullición b) Extracto acuoso después del calentamiento c) Filtrado del extracto acuoso

3.1.2 Preparación de las fibras de *Agave lechuguilla*

Las fibras de *Agave lechuguilla* fueron cortadas en trozos de aproximadamente 2 cm, las fibras más gruesas fueron descartadas, se pesaron aproximadamente 2 g de las fibras previamente cortadas, se agregaron 100 ml de agua destilada y se llevó a su punto de ebullición, por 10 minutos para remover impurezas, posteriormente se lavaron tres veces con agua destilada y se dejaron secar a temperatura ambiente por 24 horas.

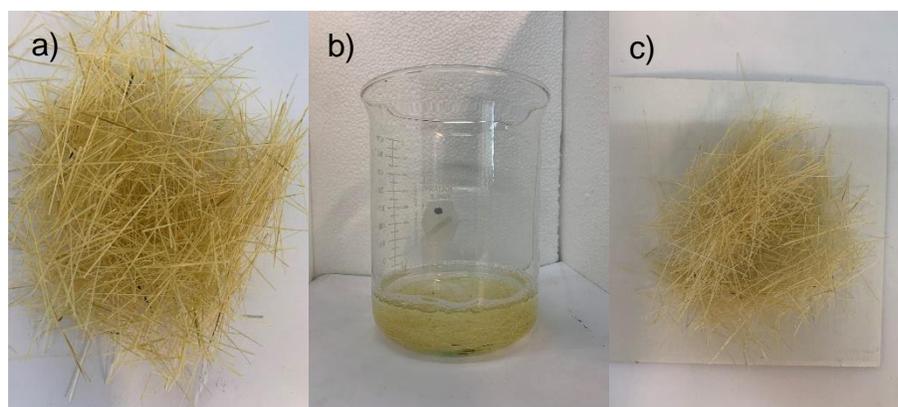


Figura 11. Preparación de las fibras de *Agave lechuguilla* a) Fibras cortadas b) Fibras después de la ebullición c) Fibras después del secado

3.1.3 Preparación de la solución de nitrato de plata

El nitrato de plata es utilizado como precursor para la obtención de los iones Ag^+ , se preparó una solución de nitrato de plata (AgNO_3) con una concentración 0.01 M en un matraz aforado de 250 ml.

3.1.4 Preparación del bionanocomposito

Para la síntesis del bionanocomposito se pesaron aproximadamente 2 g de las fibras de *Agave lechuguilla* previamente lavadas y secadas, se agregó 100 ml de una solución de AgNO_3 con una concentración de 0.01M dejando un tiempo de impregnación de 2 horas, transcurrido este tiempo se agregó 100 ml del extracto acuoso de *Heterotheca inuloides* para obtener una relación 1:1 entre el precursor de los iones y el extracto acuoso, se dejó reaccionar por 24 horas para obtener una reducción completa de los iones de plata, las fibras de *Agave lechuguilla* impregnadas con AgNPs fueron retiradas de la solución de reacción y fueron secadas a temperatura ambiente por 24 horas.

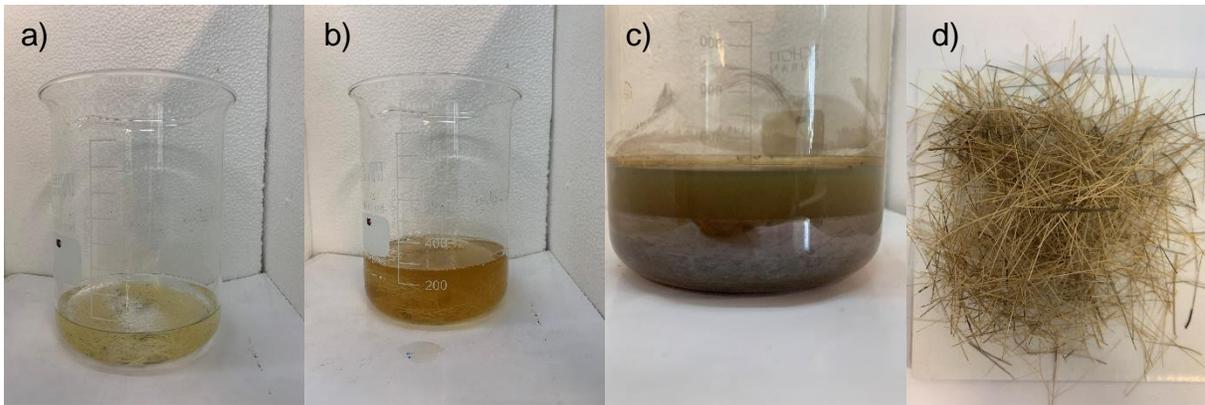


Figura 12. Preparación del bionanocomposito a) Fibras sumergidas en una solución de AgNO_3 b) Fibras después de agregar el extracto a la solución de AgNO_3 c) Fibras después de 24 horas de reacción d) Fibras impregnadas con AgNPs después del secado

3.2 Degradación catalítica de los colorantes rojo congo, verde malaquita y azul de metileno

3.2.1 Preparación de los colorantes

La concentración usada de los colorantes fue de 50 ppm, las soluciones fueron preparadas disolviendo 25 mg de cada colorante en 500 ml de agua destilada.

3.2.2 Degradación catalítica

Para llevar a cabo la degradación catalítica de los colorantes, se utilizó NaBH_4 como agente reductor y el bionanocomposito como catalizador de la reacción, en un vaso de precipitados de 100 ml fueron agregados 0.2 g de bionanocomposito y 50 ml de la solución del colorante, posteriormente se agregó 2 ml de una solución de borohidruro de sodio con una concentración 0.2 M recién preparado, la reacción se llevó a cabo bajo agitación constante y a temperatura ambiente, el avance de la reacción fue monitoreado a través de espectroscopia UV-Vis utilizando un espectrofotómetro UV-Vis VELAB VE-5100UV, se tomó una muestra de 5 ml del volumen de reacción en intervalos de tiempo constante y se depositó en una celda de vidrio para su análisis, hasta que la reacción fue completada, lo cual también es notable a simple vista por la desaparición paulatina del color a lo largo de la reacción, el mismo procedimiento es utilizado para todos los colorantes.



Figura 13. Degradación catalítica del colorante RC a) 0.2 g de bionanocomposito b) 0.2 g de bionanocomposito y 50 ml de colorante RC c) 0.2 g de bionanocomposito, 50 ml de colorante RC y 2 ml de borohidruro de sodio d) Colorante RC después de la degradación catalítica

3.3 Caracterización del bionanocomposito

3.3.1 Caracterización de las fibras de *Agave lechuguilla* con y sin AgNPs a través de SEM y EDS

La superficie de las fibras de *Agave lechuguilla* con y sin AgNPs fueron caracterizadas a través de SEM y EDS utilizando un microscopio electrónico de barrido JSM-6510LV con un detector EDS marca OXFORD utilizando una aceleración de 15 kV, las muestras secas de las fibras de *Agave lechuguilla* con y sin AgNPs fueron fijadas sobre la superficie del portamuestras con cinta de carbono de doble cara.

3.3.2 Caracterización de las fibras de *Agave lechuguilla* con y sin AgNPs a través de FTIR

Los principales grupos funcionales presentes en las fibras de *Agave lechuguilla* con y sin AgNPs fueron identificados a través de la técnica FTIR en un equipo Prestige 21 de Shimadzu operando en modo transmitancia en el rango de $550-4000\text{ cm}^{-1}$, para el análisis fueron elegidas las de fibras más delgadas para ser introducidas en el equipo.

3.4 Caracterización de las AgNPs a través de espectroscopia UV-Vis

Las AgNPs sintetizadas con extracto de *Heterotheca inuloides* fueron caracterizadas a través de espectroscopia UV-Vis utilizando un espectrofotómetro UV-Vis VELAB VE-

5100UV, la muestra de AgNPs se depositó en una celda de vidrio para su análisis en la región de 300 nm a 750 nm.

Capítulo IV. Resultados y discusión

4.1 Síntesis del bionanocomposito

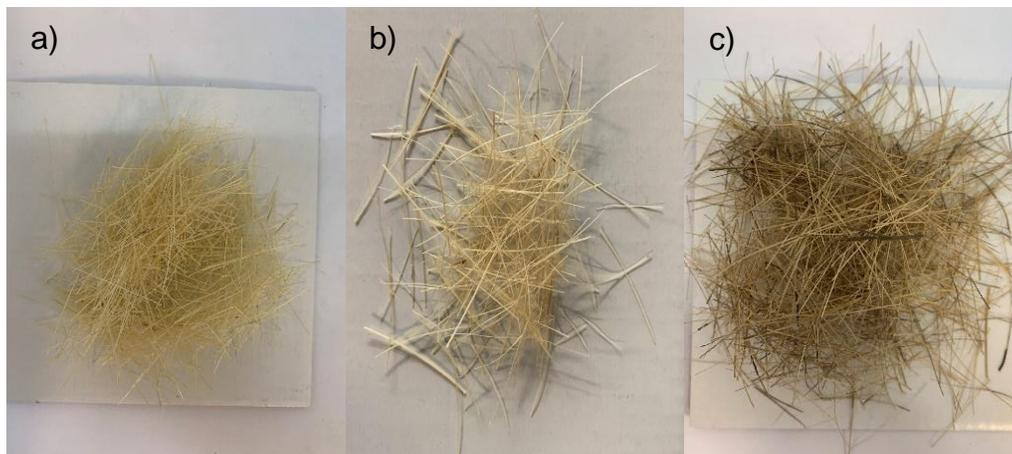


Figura 14. Síntesis del bionanocomposito de AgNPs y fibras de *Agave lechuguilla*. a) Fibras de *Agave lechuguilla* lavadas b) Fibras de *Agave lechuguilla* sumergidas en extracto de *Heterotheca inuloides* por 24 horas c) Fibras de *Agave lechuguilla* después de la reducción de AgNPs

Las AgNPs fueron sintetizadas y soportadas sobre las fibras de *Agave lechuguilla*, el primer paso fue depositar los iones de Ag^+ sobre la superficie de las fibras, esto se logró a través de la inmersión de las fibras en una solución de $AgNO_3$ siendo esta la sal precursora de los iones, de acuerdo con lo reportado por Ovalle et al. (2013) los iones de Ag^+ se fijan a la superficie de las fibras debido a interacciones electroestáticas entre los grupos OH presentes en la celulosa produciendo una carga parcial negativa y iones de Ag^+ con carga positiva, una vez fijados los iones sobre la superficie de la fibra, el siguiente paso es la síntesis de las AgNPs utilizando el extracto de *Heterotheca inuloides* como bioreductor propiciando la formación de las nanopartículas sobre la superficie de la fibra, al mismo tiempo, la fibra actúa como estabilizador para las nanopartículas, ya que las AgNPs están rodeadas por un gran número de átomos de oxígeno, en la Figura 14 c) se pueden observar las fibras de *Agave lechuguilla* después de la reducción de las AgNPs, las fibras adquirieron una ligera coloración café, lo cual puede ser un indicativo de la formación de las AgNPs sobre su superficie, en comparación, la Figura 14 b) corresponde a las fibras de *Agave lechuguilla* sumergidas por 24 horas en el extracto de *Heterotheca inuloides*, en este caso las fibras tienen un

color similar a las fibras de *Agave lechuguilla* lavadas, Figura 14 a), descartando así la posibilidad de que la coloración café en la Figura 14 c) se deba al extracto.

4.2 Caracterización de las fibras de *Agave lechuguilla* con y sin AgNPs por SEM-EDS

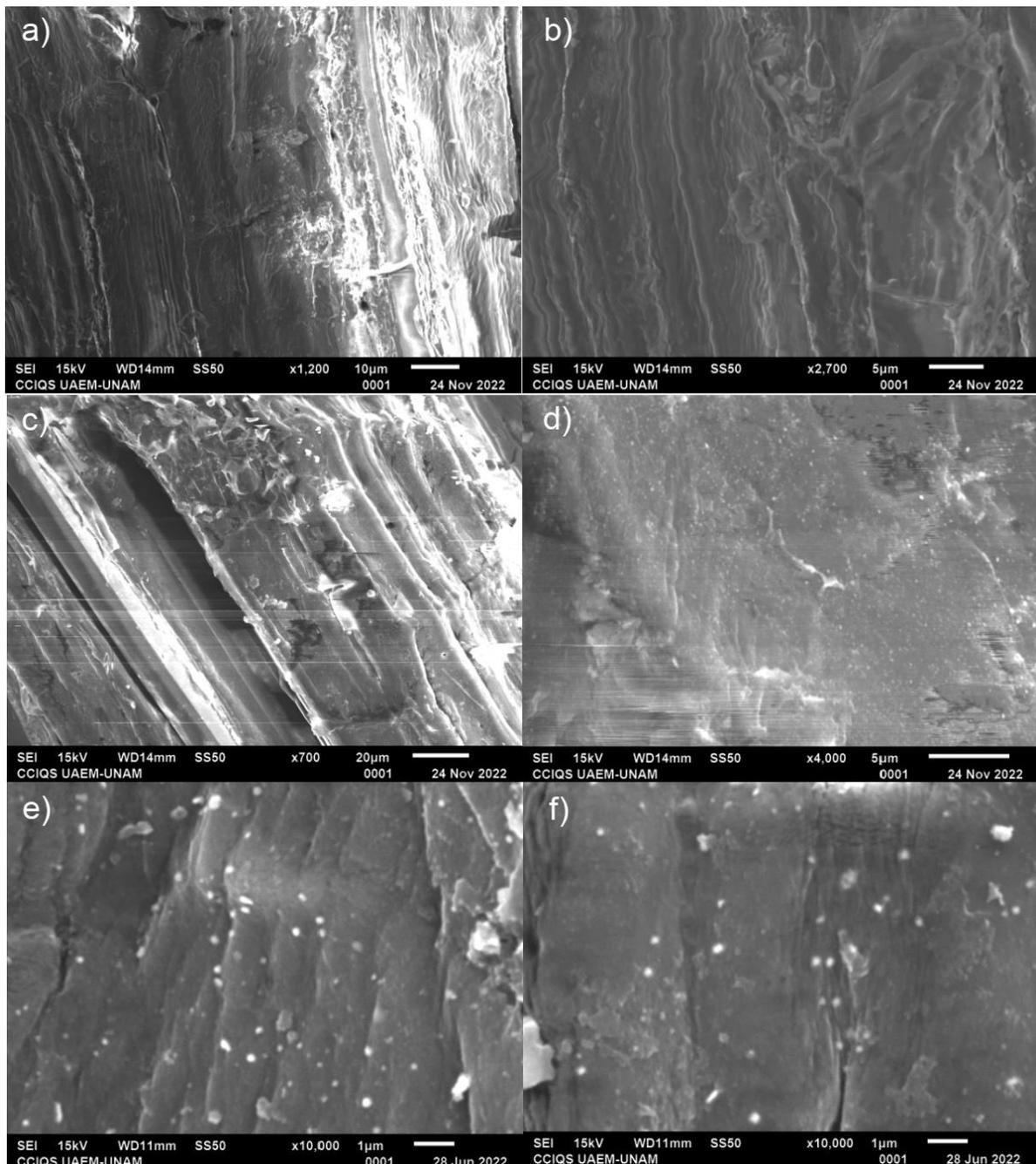
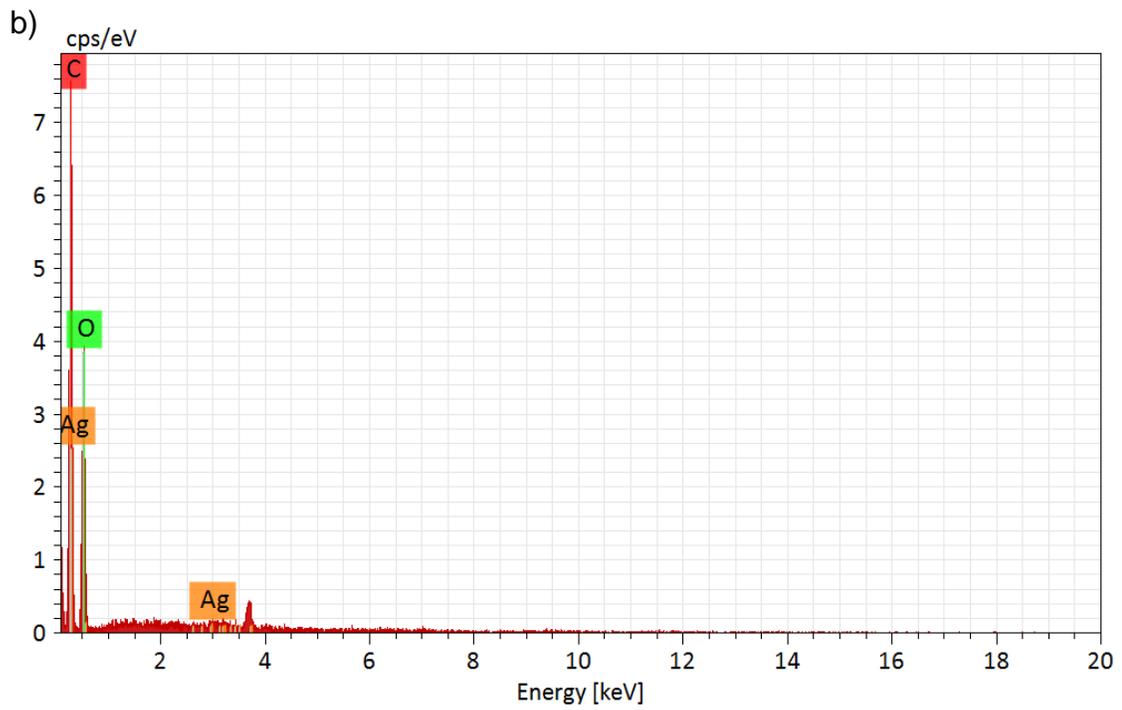
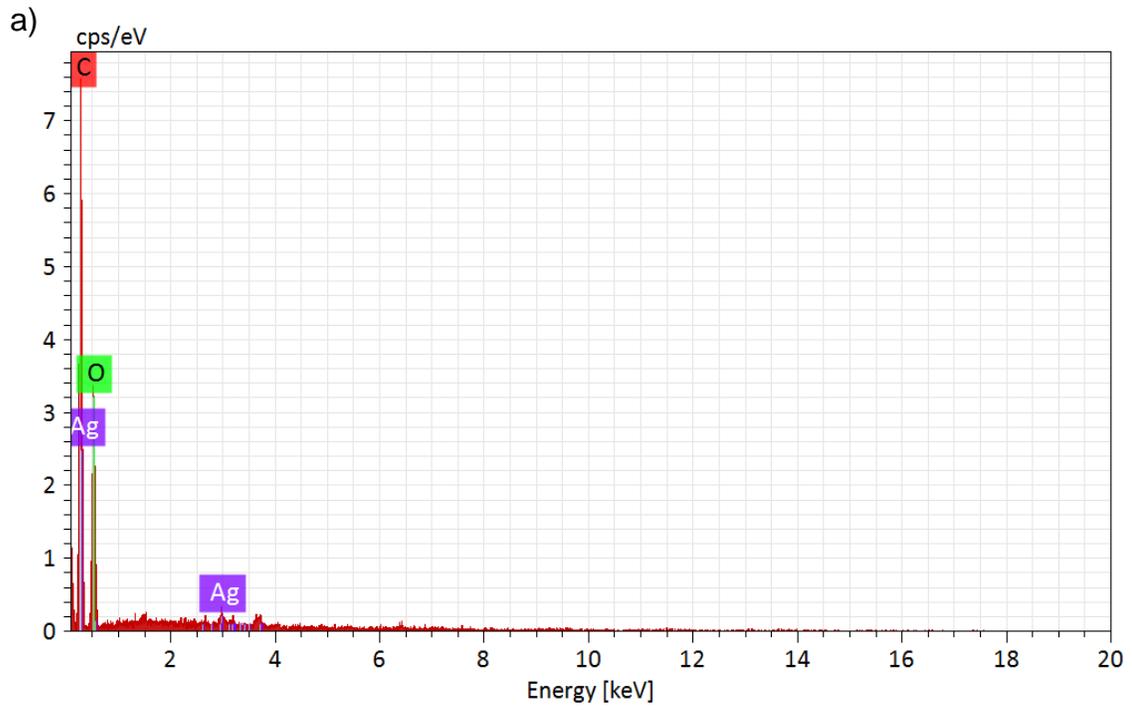
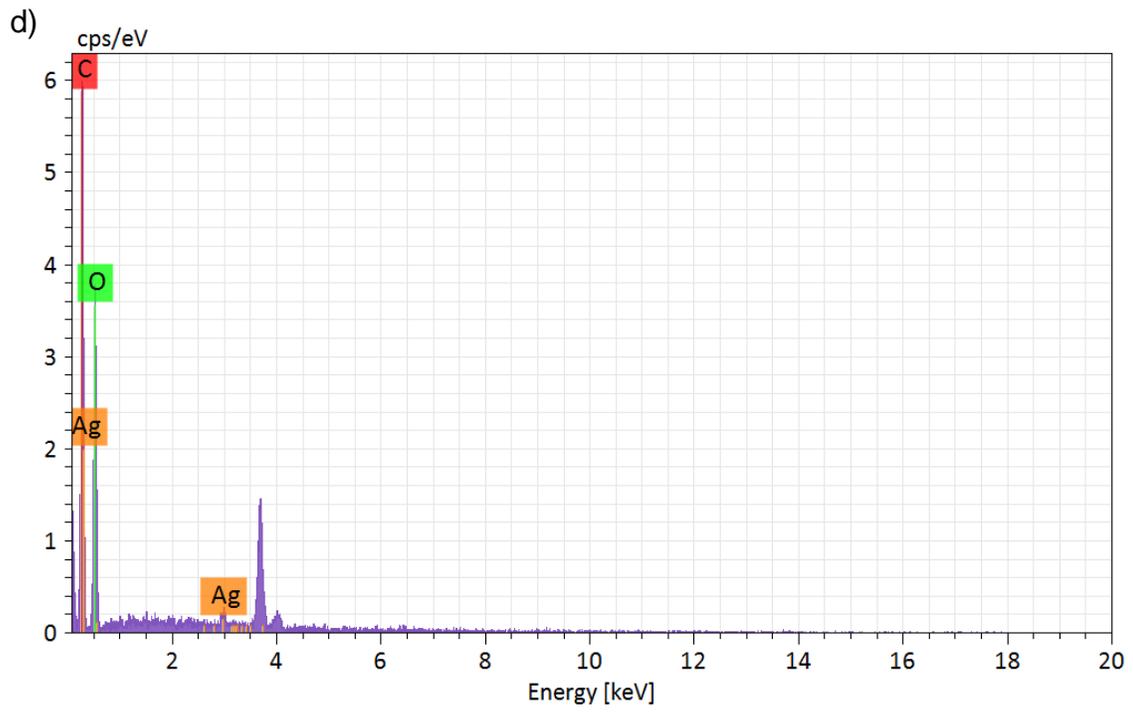
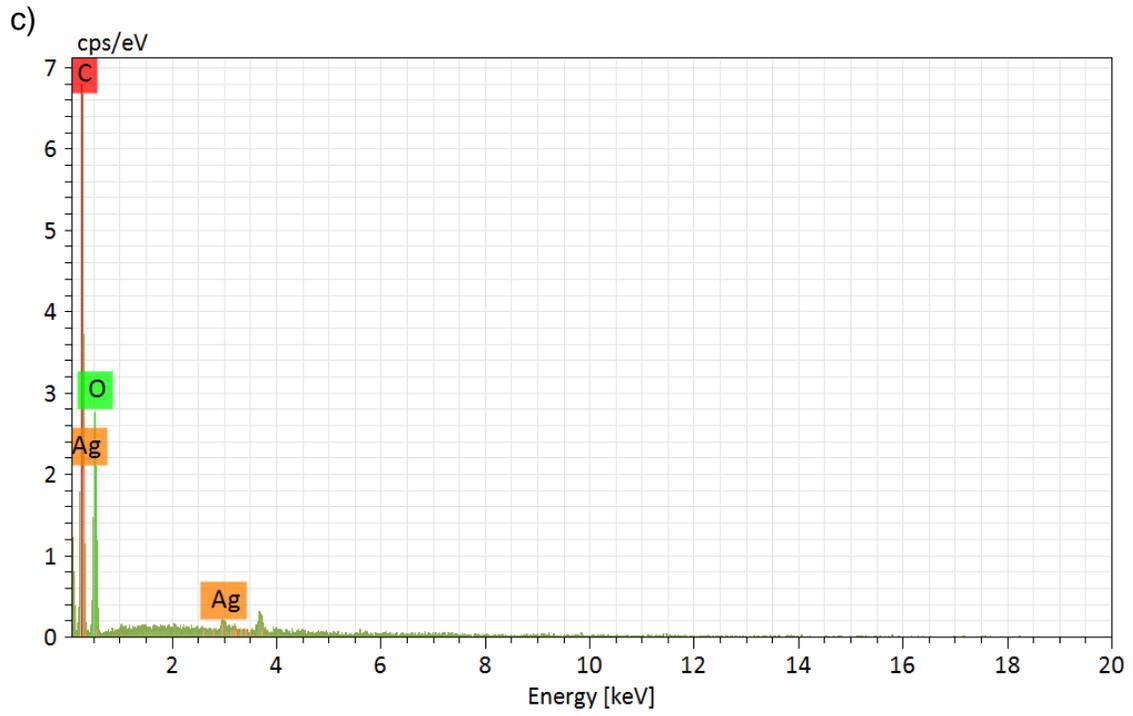


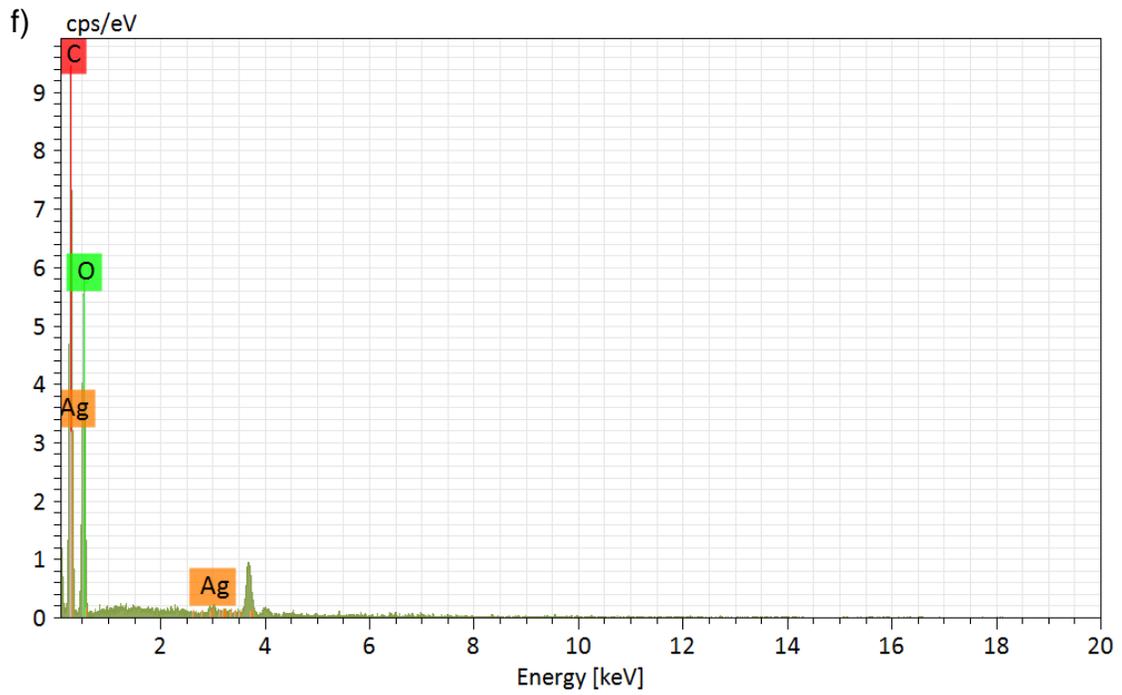
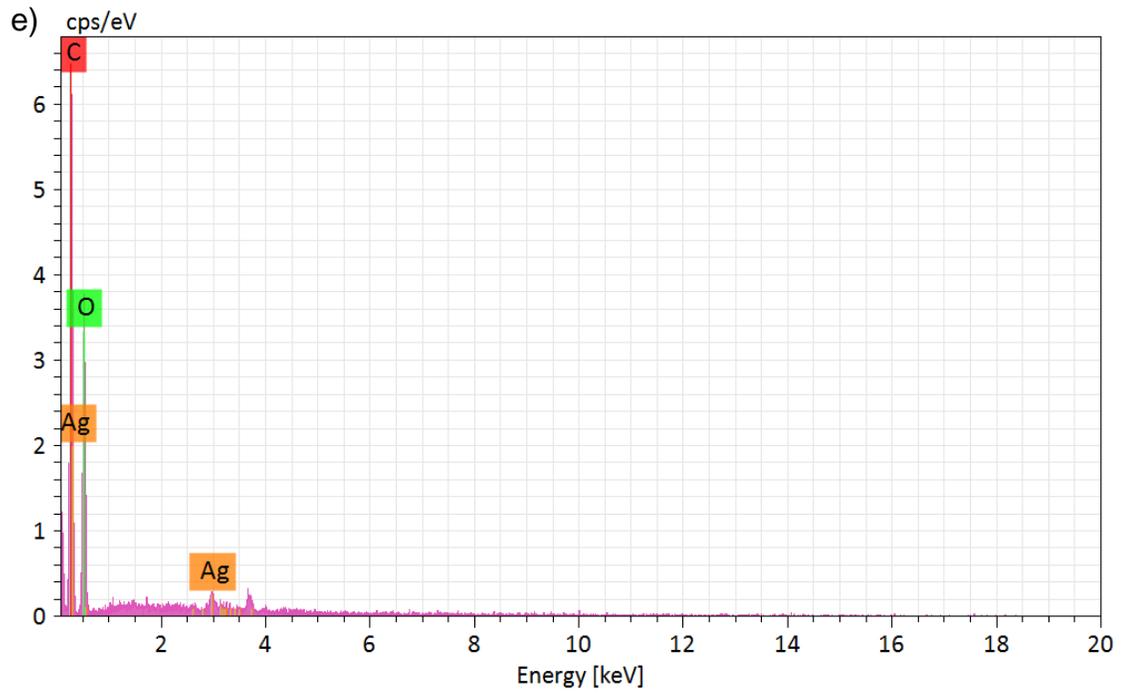
Figura 15. a) y b) son imágenes SEM de las fibras de *Agave lechuguilla* sin AgNPs, c), d), e) y f) son imágenes SEM de las fibras de *Agave lechuguilla* con AgNPs

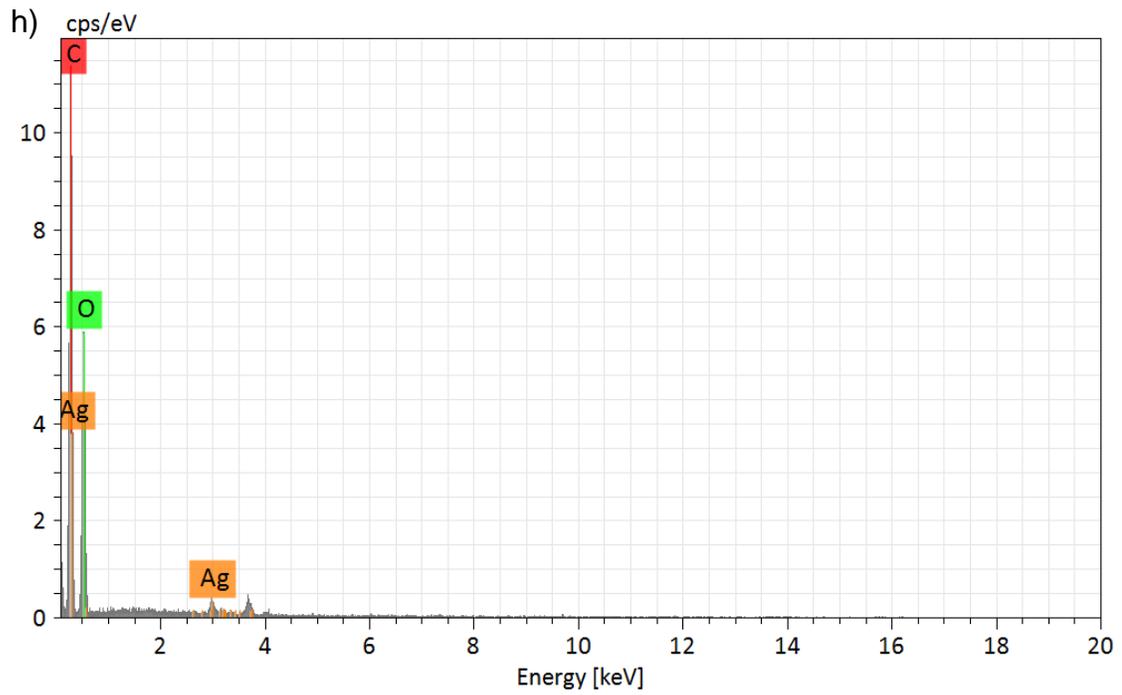
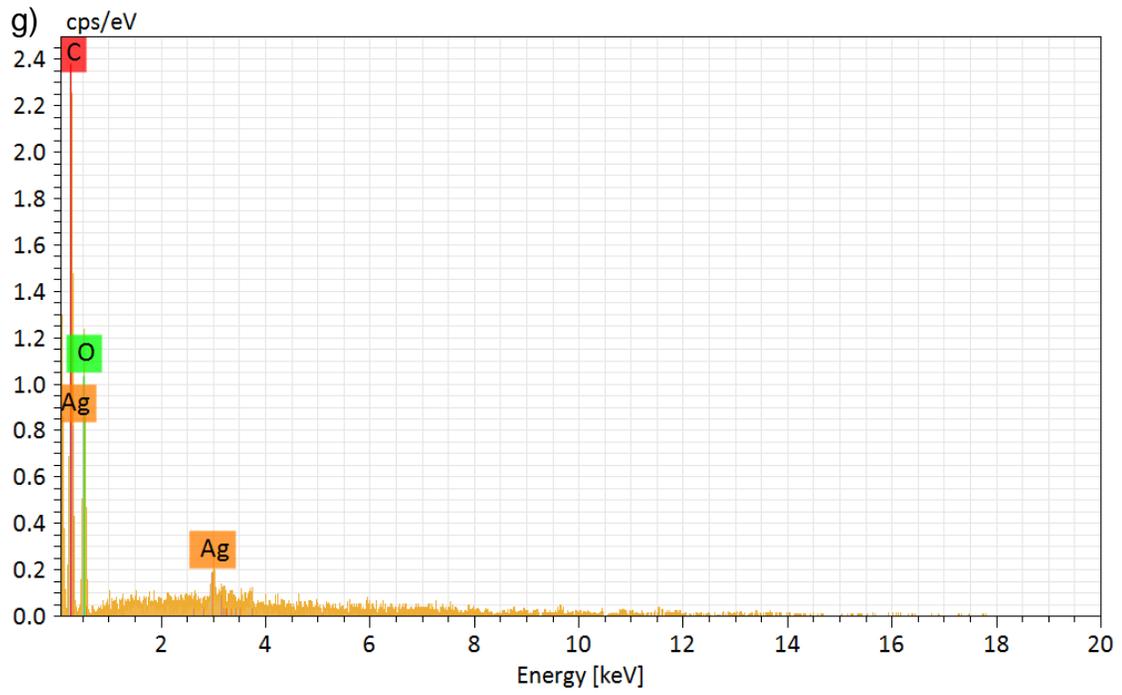
Las Figura 15 a) y b), corresponden a las micrografías de las fibras de *Agave lechuguilla* sin AgNPs a diferentes ampliaciones, donde se puede observar la superficie rugosa y porosa de las fibras, las Figura 15 c), d), e) y f) corresponden a las micrografías de las fibras de *Agave lechuguilla* con AgNPs a diferentes ampliaciones, en la figura Figura 15 d), es posible observar las nanopartículas distribuidas por toda la superficie de la fibra, en las Figura 15 e) y f) se tiene una ampliación mayor de la superficie de la fibra, donde se observan nanopartículas de forma esférica, no se logran ver grandes aglomerados de AgNPs por lo cual las fibras también cumplen la función de estabilizador impidiendo su aglomeración.

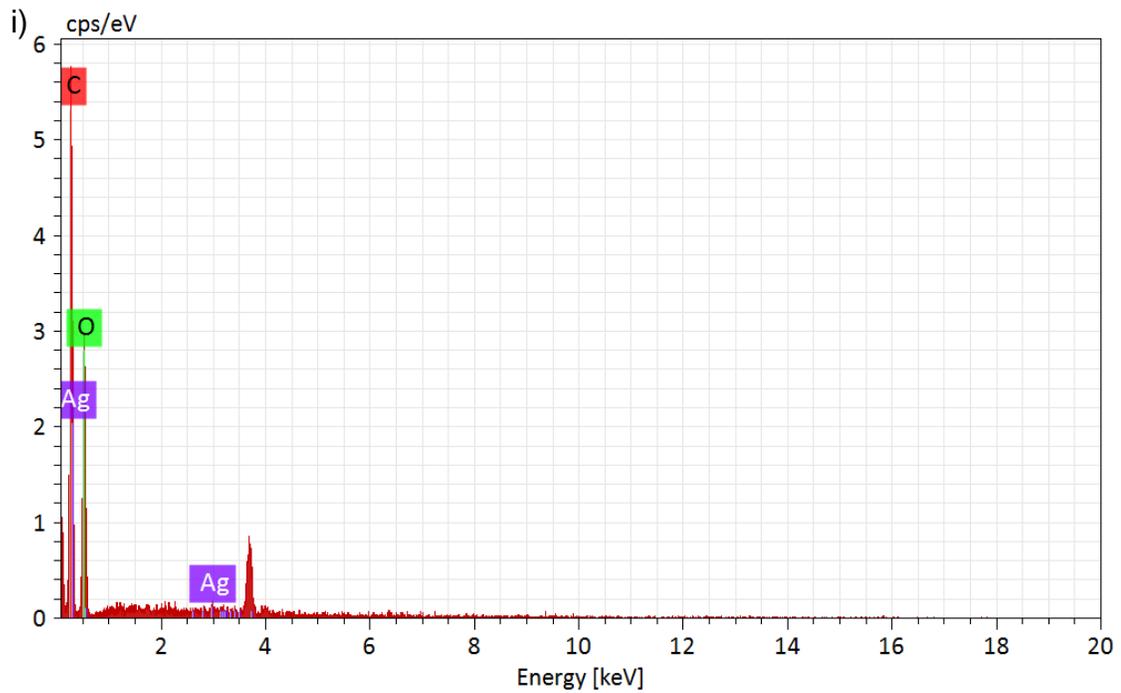
Para confirmar la presencia de plata sobre la superficie de las fibras de *Agave lechuguilla* se realizaron nueve análisis EDS en diferentes regiones de la muestra, los espectros EDS se presentan en la Figura 16, se encontró C y O con un porcentaje promedio en masa de 51.67% y 47.14%, elementos de los cuales se compone el material lignocelulósico, también se encontró Ag elemental en 2.98 keV confirmando la presencia de Ag sobre la superficie de las fibras con un porcentaje promedio en masa de 1.19%, adicionalmente se encontró Ca, lo cual puede deberse a impurezas de la fibra, también se realizó un mapeo químico mostrado en la Figura 17, donde de igual manera se observó Ag distribuida sobre toda la superficie de las fibras.











j)

Normalized mass concentration [%]

Spectrum	Carbon	Oxygen	Silver
MFIBRAS 2491	50.80	48.73	0.47
MFIBRAS 2490	51.95	47.01	1.04
MFIBRAS 2489	52.47	44.23	3.29
MFIBRAS 2488	48.94	50.45	0.62
MFIBRAS 2487	51.30	47.24	1.46
MFIBRAS 2486	48.38	50.25	1.37
MFIBRAS 2485	55.59	43.50	0.91
MFIBRAS 2484	52.30	47.27	0.43
MFIBRAS 2483	53.32	45.54	1.14
Mean	51.67	47.14	1.19
Sigma	2.19	2.44	0.87
SigmaMean	0.73	0.81	0.29

Figura 16. Espectros EDS de las fibras de *Agave lechguilla* con AgNPs en diferentes regiones de la muestra

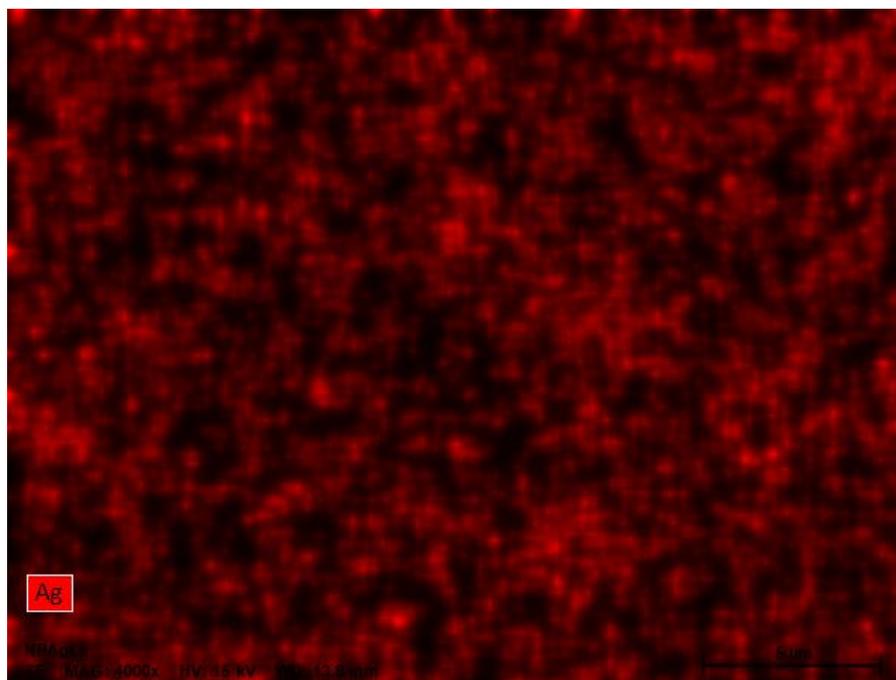


Figura 17. Mapeo químico de las fibras de *Agave lechuguilla* con AgNPs

También se realizó un análisis EDS de las fibras de *Agave lechuguilla* sin AgNPs, los espectros EDS obtenidos se presentan en la Figura 18, se encontraron picos de C y O, elementos presentes en el material lignocelulósico y adicionalmente se encontró Ca.

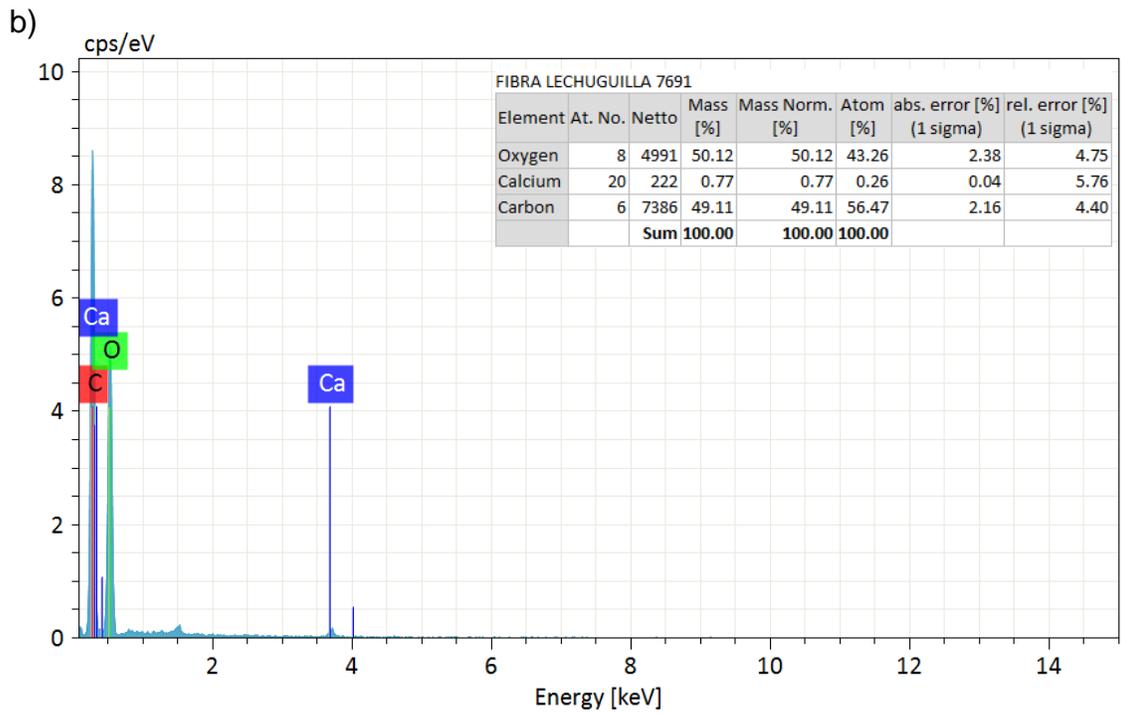
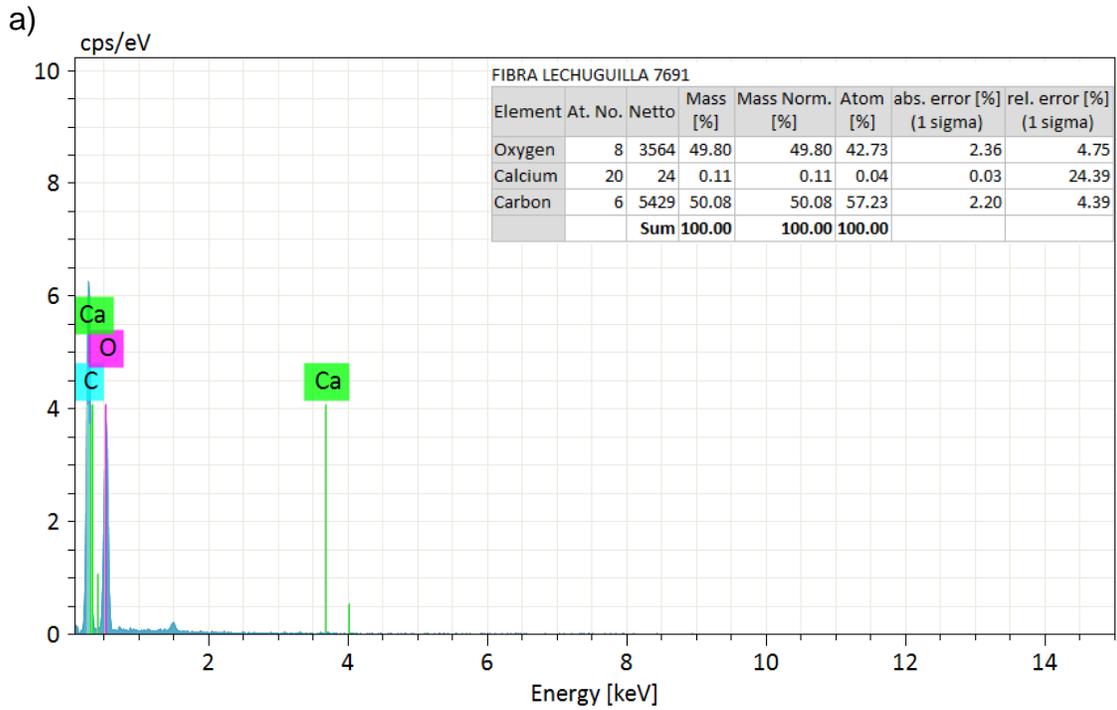


Figura 18. Espectros EDS de las fibras de *Agave lechuguilla* sin AgNPs

4.3 Caracterización de las fibras de *Agave lechuguilla* con y sin AgNPs por FTIR

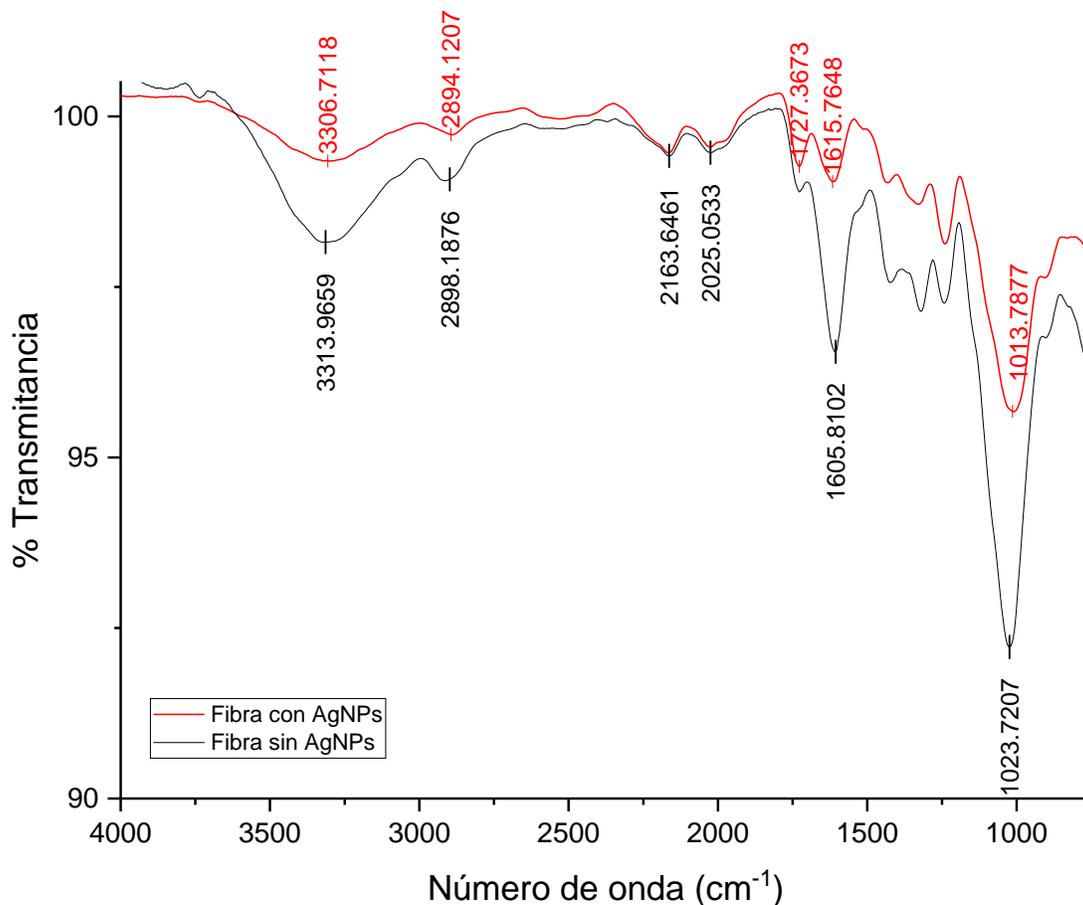


Figura 19. Espectros IR de la fibra sin AgNPs y fibra con AgNPs

El espectro IR de las fibras de *Agave lechuguilla* sin AgNPs (Figura 19) muestra señales características de materiales lignocelulósicos, este tipo de material este compuesto por celulosa, hemicelulosa y lignina, siendo la celulosa el componente mayoritario de las fibras de *Agave lechuguilla* (Muñoz et al., 2016), la señal presente en 3313 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento del enlace OH, las bandas que aparecen en 2898 cm^{-1} , 1423 cm^{-1} y 1325 cm^{-1} corresponden a vibraciones de estiramiento del enlace CH pertenecientes al grupo CH_2 y CH_3 presentes en la celulosa, las bandas presentes en 1730 cm^{-1} y 1606 cm^{-1} carbonilo C=O asociado a la presencia de cetonas y ésteres, la banda presente en 1023 cm^{-1} corresponde al grupo

éter C-O-C de los enlaces glucosídicos que unen las unidades de glucosa en la celulosa y hemicelulosa.

Si bien no es posible determinar la presencia de las AgNPs a través de la espectroscopia FTIR, si se puede observar una interacción entre las AgNPs y las fibras de *Agave lechuguilla* debido a las diferencias entre los espectros de la fibra sin y con AgNPs, en el espectro de las fibras con AgNPs las bandas de los grupos funcionales sufren un desplazamiento en el número de onda y una reducción en la intensidad de la señal respecto al espectro de las fibras sin AgNPs, las AgNPs interactúan con los grupos funcionales produciendo estos cambios debido a la interacción de los grupos OH y las AgNPs, la banda presente en 3313 correspondiente al grupo OH tuvo una reducción en la intensidad de la señal debido a esta interacción.

4.4 Caracterización de las AgNPs a través de espectroscopía UV-Vis

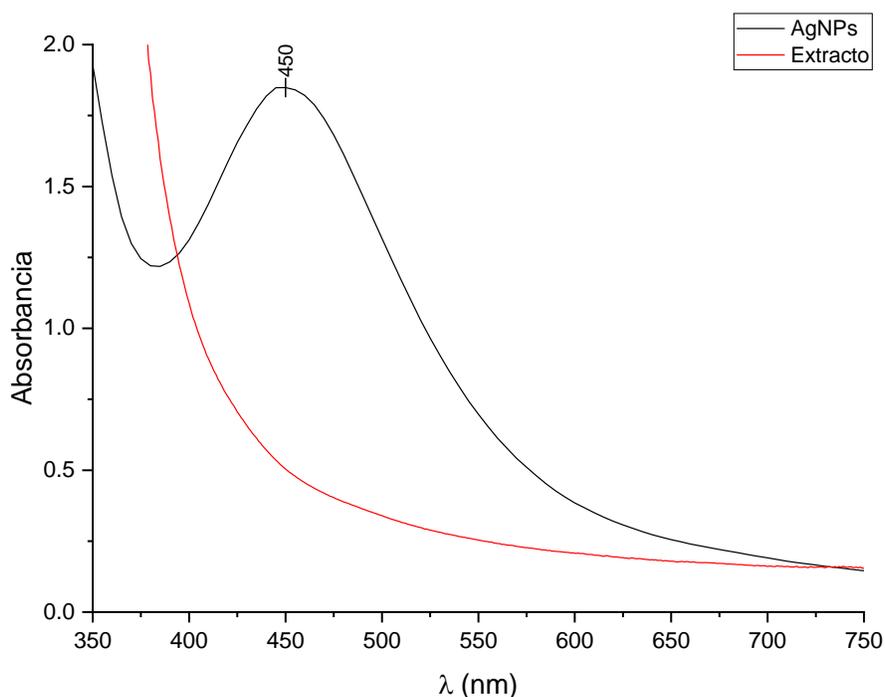


Figura 20. Espectro UV-Vis de AgNPs sintetizadas con extracto de *Heterotheca inuloides*

En la Figura 20 se presenta el espectro UV-Vis de las AgNPs sintetizadas con extracto de *Heterotheca inuloides*, se obtuvo realizando un análisis entre las longitudes de onda

de 350 nm a 750 nm, presentando la $\lambda_{m\acute{a}x}$ en 450 nm, la presencia de este pico se debe a la resonancia de plasmón superficial (SPR), propiedad característica de las AgNPs, de acuerdo con lo reportado por Martínez-Castañón et al. (2008) las AgNPs de forma esférica tienen su $\lambda_{m\acute{a}x}$ entre 420 nm y 450 nm, en la Figura 21 se puede observar la diferencia entre el extracto de *Heterotheca inuloides* y las AgNPs, presentando un color más oscuro debido a la presencia de AgNPs.

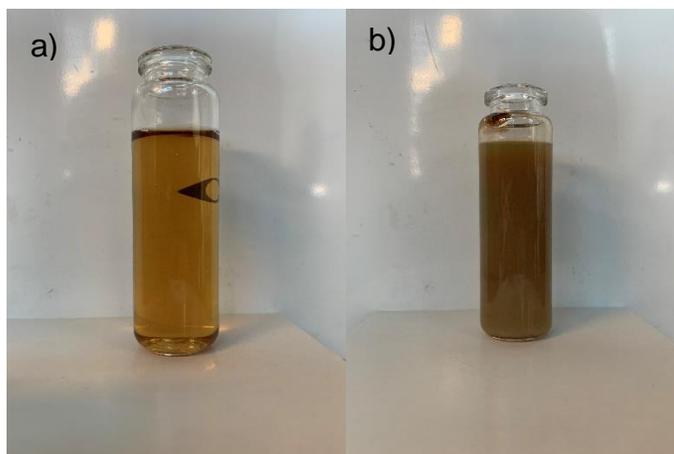


Figura 21. a) Extracto de *Heterotheca inuloides* b) AgNPs sintetizadas con extracto de *Heterotheca inuloides*

4.5 Degradación catalítica de los colorantes

4.5.1 Rojo congo

El espectro UV-Vis para el colorante RC con una concentración de 50 ppm se presenta en la Figura 22, se obtuvo haciendo un análisis entre las longitudes de onda de 250 nm-750 nm, se pueden observar tres picos en el espectro, siendo el pico presente en 495 nm la absorbancia máxima ($\lambda_{m\acute{a}x}$) asociado al enlace azo (-N=N-) presente en la estructura molecular del RC, además aparecen otros dos picos en las longitudes de onda de 280 nm y 345 nm, asociados a los anillos benzoicos y naftaleno presentes en la molécula del RC. La degradación catalítica se realizó utilizando 0.2 g del bionanocomposito, 2 ml de NaBH_4 con concentración 0.2 M y 50 ml del colorante RC con una concentración de 50 ppm llevándose a cabo a temperatura ambiente, la reacción fue monitoreada a través de espectroscopia UV-Vis, tomando una muestra cada minuto, el análisis se realizó en la región de los 350 nm-650 nm, donde se

presenta la $\lambda_{m\acute{a}x}$, en la Figura 23 se puede observar el avance de la reacción representado en la disminución de la absorbancia del pico en 495 nm, de acuerdo con la ley de Beer-Lambert la concentración de una especie es directamente proporcional a su absorbancia, por lo tanto, el porcentaje de degradación fue calculado a través de la ecuación (5)

$$\% \text{ degradación} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (5)$$

Donde A_0 es la absorbancia inicial del colorante y A_t es la absorbancia del colorante en un momento específico, la absorbancia inicial (A_0) del colorante RC es de 2.0519, después de un minuto de reacción la absorbancia es de 1.707, con estos dos valores y utilizando la ecuación (5) se obtiene el siguiente resultado:

$$\% \text{ degradación} = \frac{2.0519 - 1.707}{2.0519} \times 100 = 16.81\%$$

El mismo procedimiento es utilizado para calcular los porcentajes de degradación para cada muestra, los resultados se muestran en la Tabla 2.

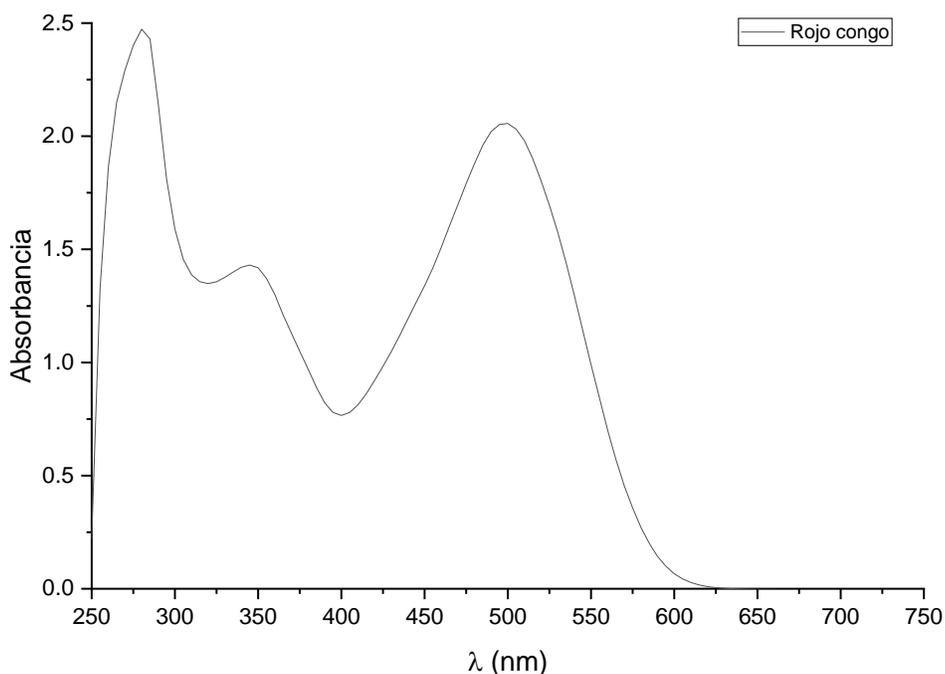


Figura 22. Espectro UV-Vis del colorante RC con una concentración de 50 ppm.

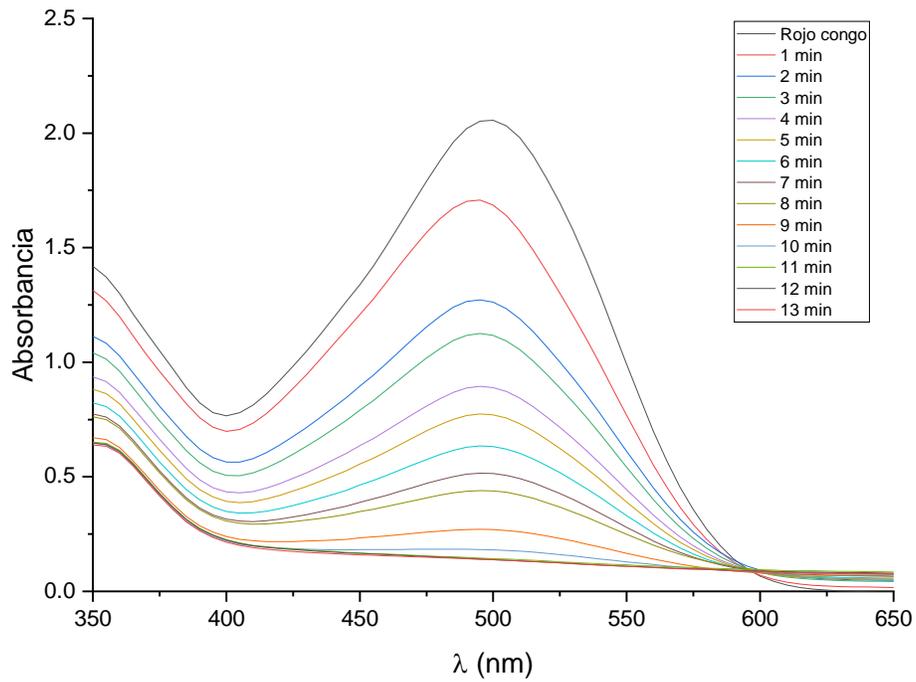


Figura 23. Espectro UV-Vis de la degradación del colorante RC

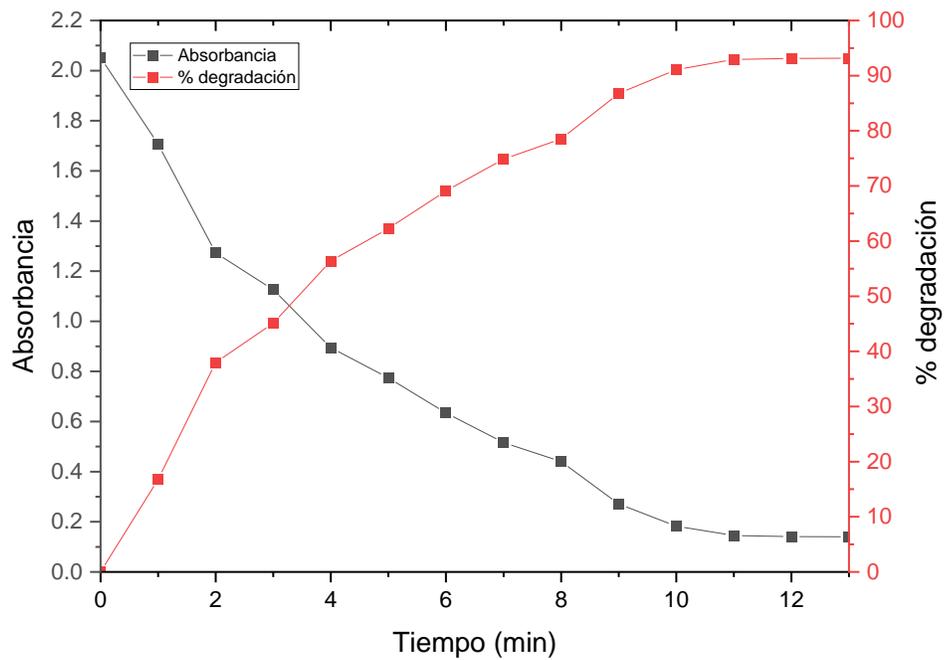


Figura 24. Absorbancia y porcentaje de degradación vs. Tiempo para el colorante RC

Tabla 2. Porcentajes de degradación para el colorante RC

Tiempo (min)	Absorbancia	% degradación
0	2.0519	0
1	1.707	16.81
2	1.2728	37.97
3	1.1262	45.11
4	0.8949	56.39
5	0.7741	62.27
6	0.6343	69.09
7	0.5159	74.86
8	0.4404	78.54
9	0.2711	86.79
10	0.1829	91.09
11	0.1451	92.93
12	0.1412	93.12
13	0.1403	93.16

En la Figura 24 se presenta una gráfica de la absorbancia y porcentaje de degradación contra el tiempo de reacción, se puede observar que a los 13 minutos se alcanza el porcentaje máximo de degradación siendo del 93.03%, aunque desde el minuto 11 ya no hay un incremento significativo en el porcentaje de degradación, también es notable que más del 50% del colorante es degradado dentro de los primeros cuatro minutos de reacción, en la Figura 25 se puede observar el colorante RC antes del proceso de degradación teniendo un color rojo intenso, al final de la degradación se puede observar prácticamente la desaparición total del color rojo, esto debido a la desaparición del grupo cromóforo azo (-N=N-), el cual es responsable del color rojo, esto también se puede observar en la Figura 23 donde la intensidad del pico en 495 nm disminuye a lo largo de la reacción.

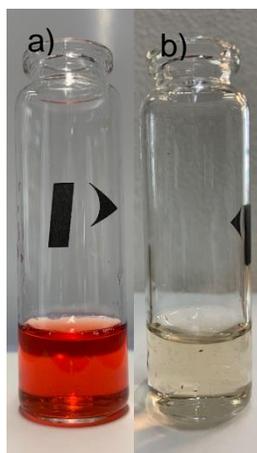


Figura 25. Colorante RC a) antes y b) después de la degradación

Ya que la concentración del NaBH_4 está en exceso en comparación con la del colorante RC, se espera que la degradación del colorante RC siga una cinética de pseudo primer orden, en la Figura 26 se presenta las gráficas de la A_t/A_o contra el tiempo y $\ln(A_o/A_t)$ contra el tiempo, la velocidad de reacción (k) se determina a través de la siguiente ecuación:

$$\ln\left(\frac{A_o}{A_t}\right) = k \cdot t \quad (6)$$

El valor de la velocidad de reacción será igual a la pendiente de la gráfica del $\ln(A_o/A_t)$ en función del tiempo, en la Tabla 3 se muestran los datos experimentales obtenidos de la degradación del colorante RC, realizando una regresión lineal para la gráfica del $\ln(A_o/A_t)$ vs. Tiempo, se obtienen que la ecuación de la recta es $y=0.2321x-0.0905$, con una correlación R^2 de 0.979, por lo tanto el valor de k_{RC} es de 0.2321 min^{-1} , sustituyendo este valor en la ecuación (6) se obtiene que la ecuación cinética para la degradación del colorante RC es:

$$\ln\left(\frac{A_o}{A_t}\right) = 0.2321 \text{ min}^{-1} \cdot t \quad (7)$$

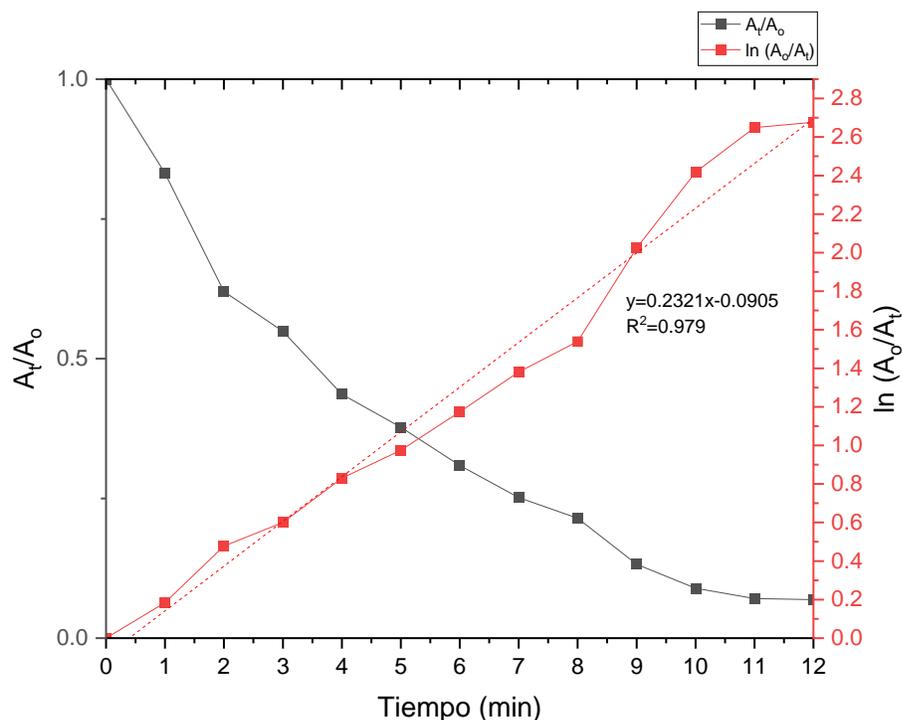


Figura 26. Cinética de la degradación del colorante RC

Tabla 3. Datos cinéticos de la degradación del colorante RC

Tiempo (min)	Absorbancia	A_t/A_0	$\ln(A_0/A_t)$
0	2.0519	1	0
1	1.707	0.8319	0.1840
2	1.2728	0.6203	0.4776
3	1.1262	0.5489	0.5999
4	0.8949	0.4361	0.8298
5	0.7741	0.3773	0.9748
6	0.6343	0.3091	1.1740
7	0.5159	0.2514	1.3806
8	0.4404	0.2146	1.5388
9	0.2711	0.1321	2.0240
10	0.1829	0.0891	2.4176
11	0.1451	0.0707	2.6491
12	0.1412	0.0688	2.6763

Adicionalmente, se realizó un experimento para observar el efecto del NaBH_4 y bionanocomposito por separado y su comparación con la degradación catalítica donde es necesario tener estos dos elementos para que se lleve a cabo, para esto se realizó

un experimento utilizando tres tubos de ensayo, en los tres se agregaron 18 ml del colorante RC con una concentración de 50 ppm, en el primer tubo solo se agregaron 2 ml de NaBH₄ con una concentración 0.2 M, en el segundo se agregaron 0.2 g de bionanocomposito y en el tercer tubo se agregaron 0.2 g de bionanocomposito y 2 ml de NaBH₄ juntos, el experimento tuvo una duración de 2 horas, los resultados de este experimento se muestran en la Figura 27, en la Tabla 4 se muestra el cálculo de los porcentajes de degradación con base en la ecuación (5).

Tabla 4. Porcentajes de degradación del RC utilizando solo NaBH₄ y bionanocomposito

	Absorbancia	% degradación
Rojo congo	2.0519	0
NaBH₄	0.2861	86.06
Bionanocomposito	2.0298	1.08
Degradación catalítica	0.1384	93.26

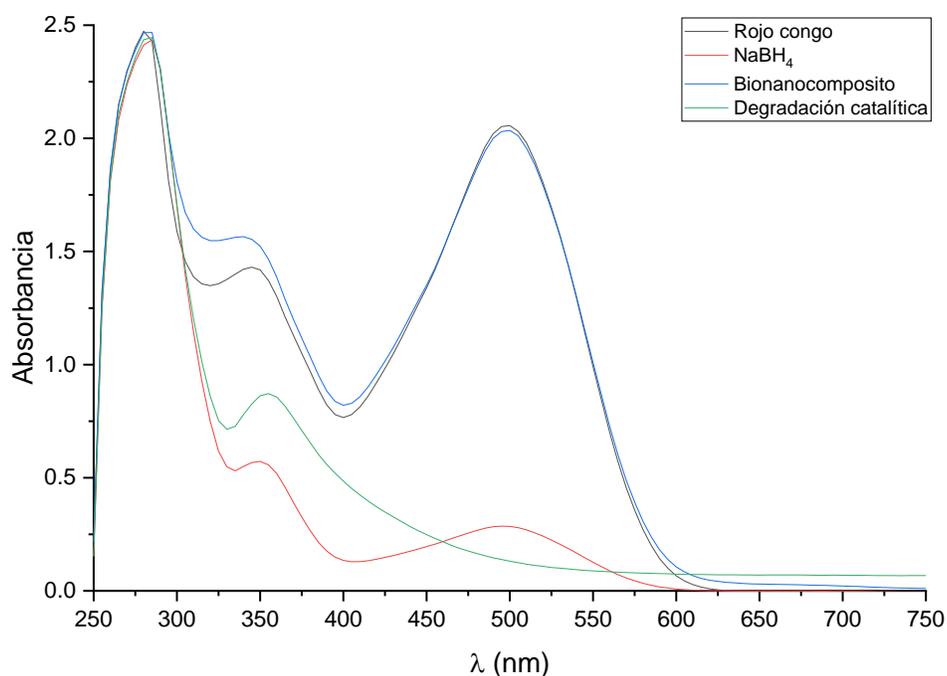


Figura 27. Efecto del NaBH₄ y del bionanocomposito en la degradación del colorante RC

En la Tabla 4 se puede observar que el efecto individual del bionanocomposito en la degradación del RC tiene un impacto pequeño ya que se obtiene un porcentaje de degradación del 1.08% después de dos horas de contacto entre el colorante y el bionanocomposito, descartando la posibilidad que la degradación del colorante RC sea debido a la adsorción del colorante por el bionanocomposito, el efecto del NaBH_4 en la degradación del colorante es mayor en comparación con el del bionanocomposito, alcanzando un porcentaje de degradación del 86.06%, para lograr este porcentaje de degradación se requirió de dos horas de contacto entre el NaBH_4 y el colorante, en comparación, la degradación catalítica en donde es necesaria la presencia del NaBH_4 y del bionanocomposito, requiere un tiempo menor para lograr un porcentaje de degradación del 93.26%, de acuerdo con lo reportado por Albeladi et al. (2020) la degradación del RC no se lleva a cabo solo con la presencia del NaBH_4 o requiere de un tiempo muy largo para llevarse a cabo, debido a que la reacción es termodinámicamente favorable, pero no cinéticamente, por lo tanto, es necesario añadir un catalizador como las AgNPs las cuales actúan como medio de transferencia para los electrones entre el donador (BH_4^-) y el receptor (RC), adicionalmente las nanopartículas proveen de una superficie en la cual el colorante y el NaBH_4 pueden interactuar entre sí y formar los productos de degradación.

En el espectro correspondiente a la degradación catalítica de la Figura 27 se puede observar que el pico en 495 nm desaparece, pero no así los picos en 280 nm y 345 nm correspondientes a los anillos benzoicos y naftaleno de la molécula del RC respectivamente, esto puede indicar que la degradación del RC se lleva a cabo a través de la ruptura de los enlaces azo, de acuerdo con el mecanismo propuesto por Albeladi et al. (2020) para la degradación del RC los enlaces azo sufren una ruptura produciendo una molécula de bifenilo y dos moléculas de ácido 4-aminonaftaleno-1-sulfónico, la posible reacción de degradación del colorante RC se presenta en la Figura 28.

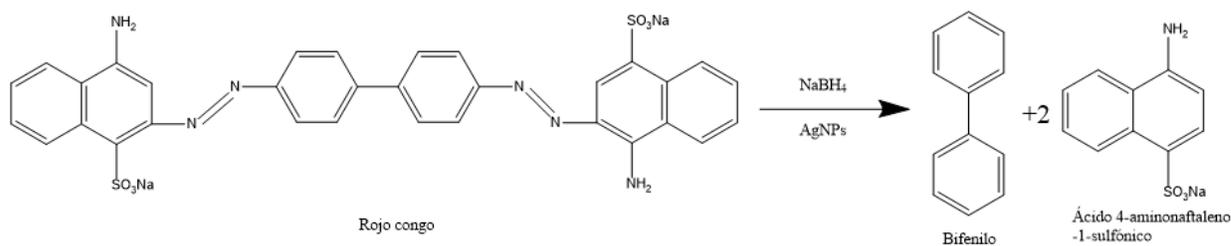


Figura 28. Reacción de degradación del colorante RC (Albeladi et al., 2020)

Se realizó otro experimento para encontrar la cantidad máxima de colorante que es posible degradar utilizando las mismas condiciones mencionadas anteriormente, 2 ml de NaBH_4 con concentración 0.2 M y 0.2 g del bionanocomposito, se utilizaron tres volúmenes diferentes del colorante RC, siendo estos de 100 ml, 150 ml y 200 ml, se dejaron reaccionar hasta observar la desaparición del color rojo, registrando el tiempo de reacción, así como las absorbancias al final del proceso, en la Figura 29 se muestran los espectros UV-Vis obtenidos de cada volumen de reacción.

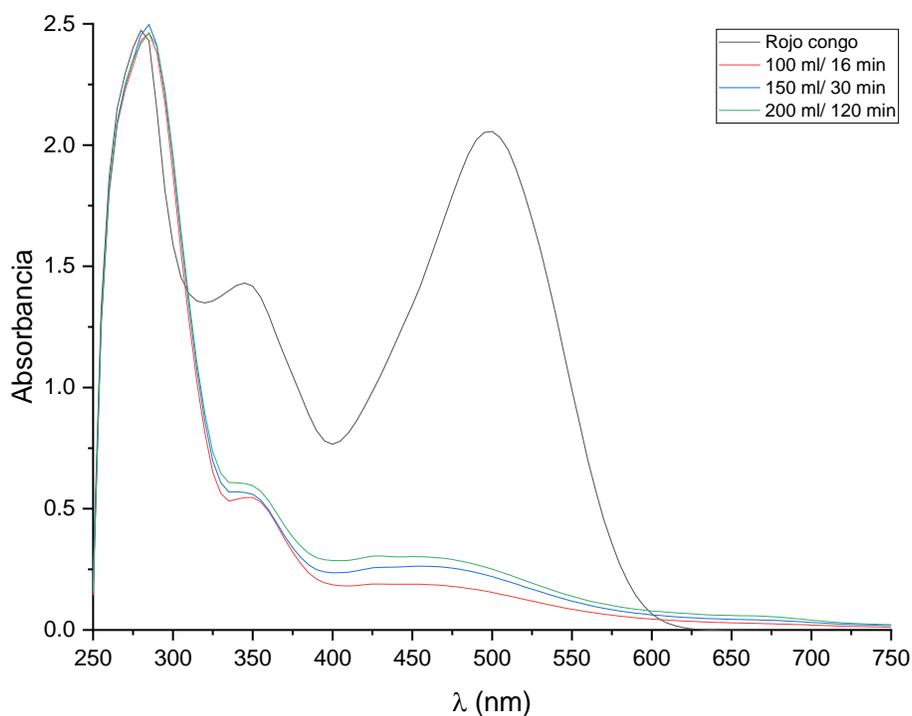


Figura 29. Espectro UV-Vis de la degradación de los diferentes volúmenes utilizados del colorante RC

En la Tabla 5 se muestran los porcentajes de degradación y el tiempo de reacción para los diferentes volúmenes utilizados del colorante RC, siendo la A_0 de 2.0519, correspondiente a la absorbancia del colorante RC con concentración de 50 ppm, los porcentajes de degradación fueron calculados utilizando la ecuación (5), los porcentajes obtenidos son similares al porcentaje de degradación utilizando 50 ml del colorante RC, donde existe mayor diferencia es el tiempo necesario para completar la reacción, pasando de los 13 minutos para 50 ml del colorante RC hasta 120 minutos para lograr degradar 200 ml del colorante-

Tabla 5. Porcentaje y tiempo de degradación para los diferentes volúmenes del colorante RC

Volumen (ml)	Absorbancia	% degradación	Tiempo (min)
100	0.1611	92.15	16
150	0.2287	88.85	30
200	0.2606	87.30	120

4.5.2 Verde malaquita

El espectro UV-Vis para el colorante VM con una concentración de 50 ppm se presenta en la Figura 30, se presentan tres picos, la $\lambda_{m\acute{a}x}$ se encuentra en 615 nm correspondiente al grupo -C=C- presente en la molécula del colorante, los otros dos picos se encuentran en 280 nm y 425 nm respectivamente, el pico en 425 nm corresponde a los anillos aromáticos de la molécula del VM.

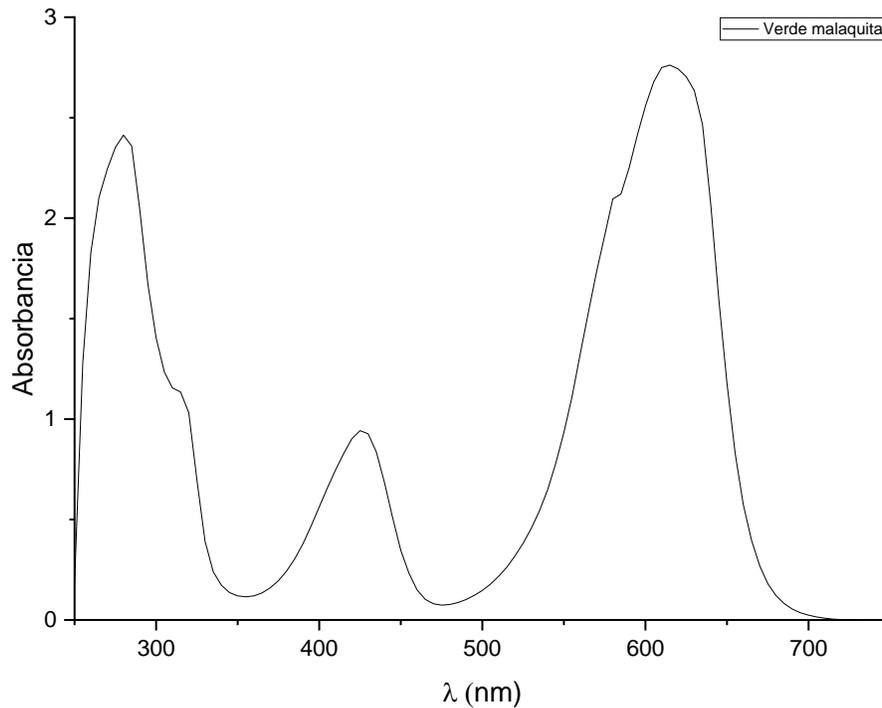


Figura 30. Espectro UV-Vis del colorante VM con una concentración de 50 ppm

La degradación catalítica del colorante VM se llevó a cabo utilizando 0.2 g de bionanocomposito, 2 ml de NaBH_4 con una concentración 0.2 M y 50 ml del colorante VM con una concentración de 50 ppm, a temperatura ambiente, el avance de la reacción fue monitoreado a través de espectroscopia UV-Vis en la región de los 250 nm-750 nm, aunque solo fue posible tomar la medición de la absorbancia al inicio y final de la reacción, ya que esta es muy rápida desapareciendo el color en aproximadamente 10 segundos, el espectro UV-Vis de la degradación del colorante VM se muestra en la Figura 31, la A_0 del colorante VM es de 2.7612, después de 10 segundos la absorbancia es de 0.0581, con estos dos valores y empleando la ecuación (5) se obtiene que el valor del porcentaje de degradación es del 97.9%, esto indica que la disminución de la absorbancia en 615 nm se debe a la desaparición del grupo cromóforo $-\text{C}=\text{C}-$ de la molécula del VM, en la Figura 32 se muestra el colorante VM antes del proceso de degradación teniendo un color entre verde y azul, al final de la degradación se puede observar que el color ha desaparecido totalmente obteniendo un líquido transparente.

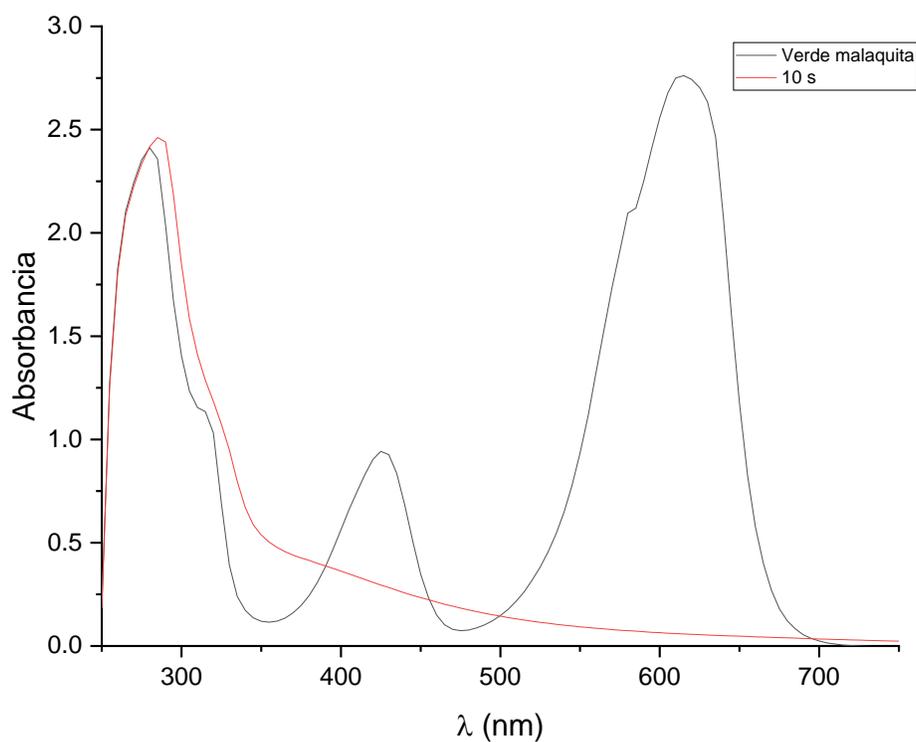


Figura 31. Espectro UV-Vis de la degradación del colorante VM

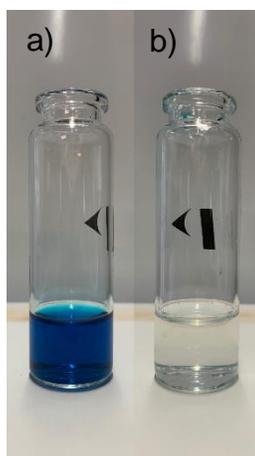


Figura 32. Colorante VM a) antes y b) después de la degradación

Debido a que la concentración del NaBH_4 se encuentra en exceso en comparación con la concentración del colorante VM, se espera que la degradación del colorante VM siga una cinética de pseudo primer orden, en la Figura 33 se presentan las gráficas de la A_t/A_0 contra el tiempo y $\ln(A_0/A_t)$ contra el tiempo, la velocidad de reacción k_{VM} será igual a la pendiente de la gráfica del $\ln(A_0/A_t)$ vs. Tiempo, se realizó una regresión lineal

con los datos mostrados en la Tabla 6, el valor de la pendiente fue de 0.3861 con una correlación R^2 igual a 1, debido a que solo se tienen datos al inicio y final de la reacción por la rapidez de la misma, por lo tanto el valor de k_{VM} es igual a 0.3861 s^{-1} , sustituyendo este valor en la ecuación (6) se tiene que la ecuación cinética de la degradación del colorante VM es:

$$\ln\left(\frac{A_o}{A_t}\right) = 0.3861 \text{ s}^{-1} \cdot t \quad (8)$$

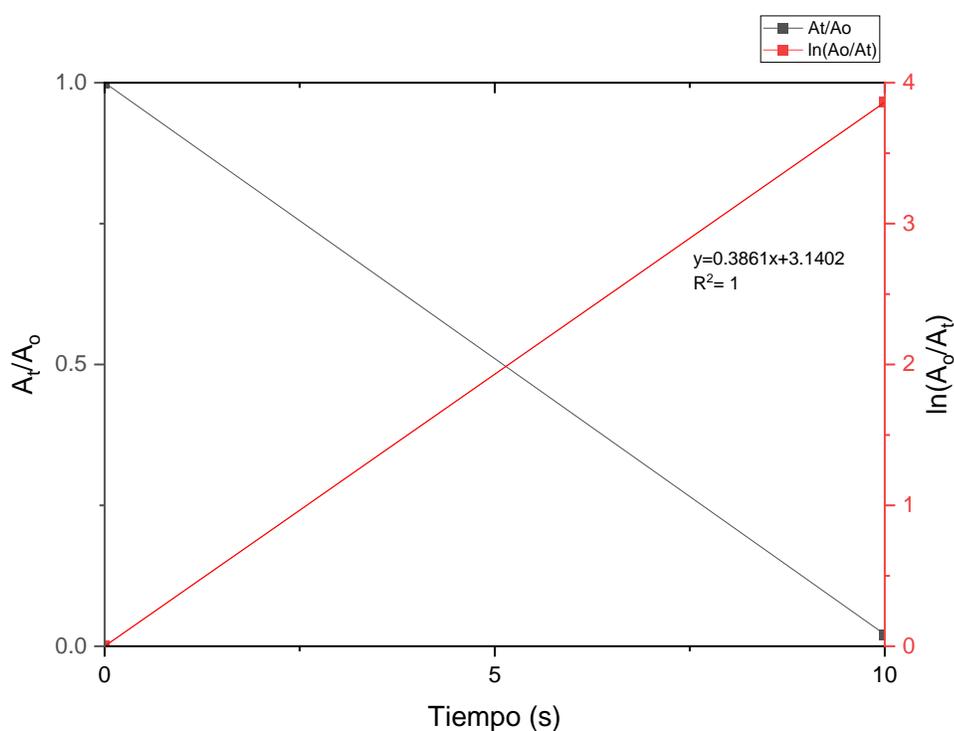


Figura 33. Cinética de la degradación del colorante VM

Tabla 6. Datos cinéticos de la degradación del colorante VM

Tiempo (s)	Absorbancia	A_t/A_o	$\ln(A_o/A_t)$
0	2.7612	1	0
10	0.0581	0.0210	3.8613

De acuerdo con lo reportado por T. Goswami et al. (2021) la desaparición del color verde, así como la disminución de la absorbancia del pico presente en 615 nm indican

la desaparición del cromóforo $-C=C-$, el colorante VM pasa a su forma reducida verde de leucomalaquita (Figura 34), el colorante VM actúa como un aceptador de electrones mientras que el anión BH_4^- es un donador de electrones, las AgNPs aceleran esta transferencia de electrones.

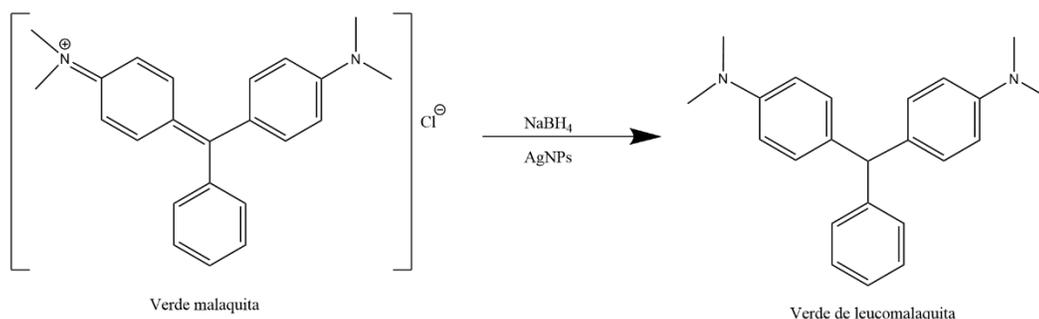


Figura 34. Reacción de degradación del colorante VM (T. Goswami et al., 2021)

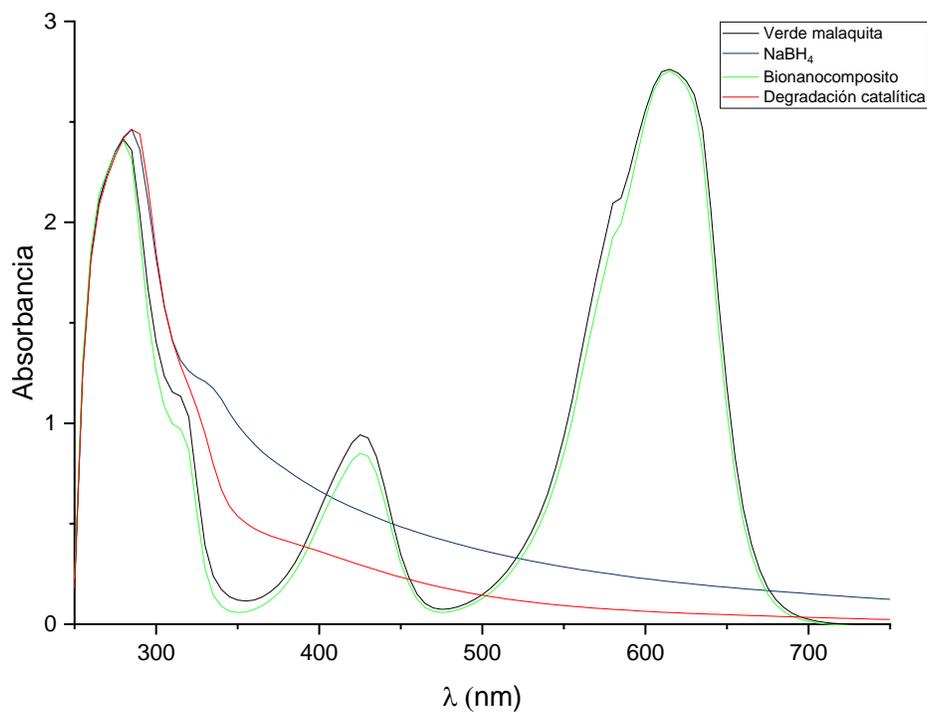


Figura 35. Efecto del $NaBH_4$ y bionanocomposito en la degradación del colorante VM

Tabla 7. Porcentajes de degradación del colorante VM utilizando solo $NaBH_4$ y bionanocomposito

	Absorbancia	% degradación
Verde malaquita	2.7612	-

NaBH₄	0.2119	92.33
Bionanocomposito	2.7525	0.32
Degradación catalítica	0.0581	97.90

Se llevó a cabo otro experimento para observar el efecto del NaBH₄ y bionanocomposito en la degradación del VM por separado y su comparación con la degradación catalítica donde se juntan estos dos elementos, el experimento se realizó utilizando tres tubos de ensayo con 18 ml de colorante VM con una concentración de 50 ppm, en el primero tubo solo se agregaron 2 ml de NaBH₄ con una concentración 0.2 M, en el segundo tubo se agregaron 0.2 g del bionanocomposito y en el tercer tubo se agregaron 2 ml de NaBH₄ y 0.2 g del bionanocomposito, el experimento tuvo una duración de dos horas, en la Figura 35 se muestran los espectros UV-Vis obtenidos de cada uno de los tubos, en la Tabla 7 se muestran las absorbancias obtenidas y los porcentajes de degradación calculados con base en la ecuación (5), en el caso del NaBH₄ alcanza un porcentaje de degradación del 92.33% aunque este es menor al alcanzado a través de la degradación catalítica siendo este del 97.90 %, para el volumen de colorante utilizado se pudo observar que en el caso de la degradación catalítica el color desaparece instantáneamente, también se observó que solo con el NaBH₄ el color desaparece dentro de los primeros 10 segundos, por lo tanto, el NaBH₄ es capaz de degradar los 18 ml del colorante VM, pero con una eficiencia menor que la degradación catalítica, para el caso del bionanocomposito se obtiene un porcentaje de degradación del 0.32% aun después de dos horas de contacto entre el bionanocomposito y el colorante, descartando así la posibilidad de que la degradación del colorante sea por un proceso de adsorción.

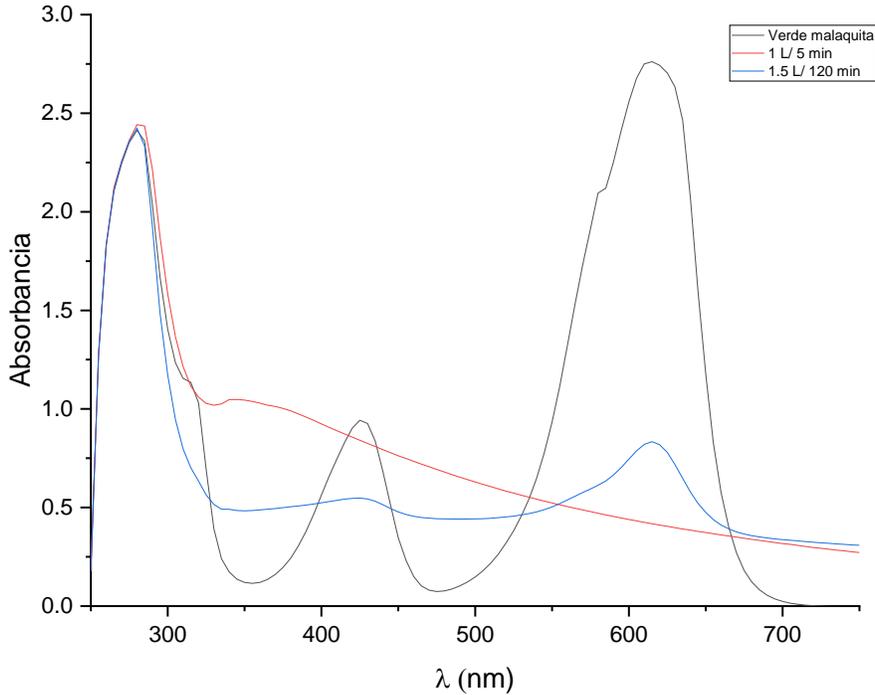


Figura 36. Espectro UV-Vis de la degradación de los diferentes volúmenes utilizados del colorante VM

Para encontrar el volumen máximo de colorante VM que es posible degradar bajo las mismas condiciones utilizadas anteriormente, 2 ml de NaBH_4 con una concentración 0.2 M y 0.2 g de bionanocomposito, se utilizó un volumen de 1 litro y 1.5 litros de colorante VM con una concentración de 50 ppm, se dejaron reaccionar hasta observar la desaparición del color o bien hasta ya no presentar un cambio significativo, también se registró el tiempo necesario para completar la reacción, los espectros UV-Vis obtenidos para cada volumen de colorante utilizado se muestran en la Figura 36, los porcentajes de degradación calculados a partir de la ecuación (5), así como la absorbancia y tiempo de degradación se muestran en la Tabla 8, siendo la A_0 de 2.7612, correspondiente a la absorbancia máxima del colorante VM con una concentración de 50 ppm, para el volumen de 1 litro el color desapareció totalmente en cinco minutos alcanzado un porcentaje de degradación del 84.88%, aunque el color desapareció totalmente la absorbancia obtenida a los 615 nm es mayor en comparación con la obtenida para el volumen de 50 ml, esto se puede deber a que

existe una mayor concentración de los productos de degradación para el volumen de 1 litro y al mismo tiempo estos pueden absorber luz influyendo en la absorbancia final, para el caso de 1.5 litros del colorante VM no se alcanzó la degradación completa aun después de 120 minutos de reacción, como se puede observar en la Figura 36, el pico en 615 nm todavía está presente en el espectro UV-Vis del volumen de 1.5 L, aunque la intensidad del pico si disminuyo considerablemente alcanzado un porcentaje de degradación del 69.81% con base en las absorbancias medidas, por lo tanto, el volumen máximo de degradación para el colorante VM bajo las condiciones mencionadas anteriormente debe estar en un punto intermedio de los volúmenes utilizados.

Tabla 8. Porcentaje y tiempo de degradación para los diferentes volúmenes del colorante VM

Volumen (L)	Absorbancia	% degradación	Tiempo (min)
1	0.4176	84.88	5
1.5	0.8337	69.81	120

4.5.3 Azul de metileno

El espectro UV-Vis del colorante AM con una concentración de 50 ppm se presenta en la Figura 37, se obtuvo realizando un análisis entre las longitudes de onda de 250 nm a 750 nm, es posible observar tres picos en el espectro, el pico en 665 corresponde a la $\lambda_{m\acute{a}x}$ del colorante AM y otro pico en 615 nm, estos dos picos están asociados al grupo cromóforo del AM, siendo este un sistema conjugado conocido como anillo tiazina, compuesto por un grupo C=N y -S- (Yu et al., 2021), el tercer pico presente en 285 nm se asocia con los anillos aromáticos presentes en la molécula del colorante AM.

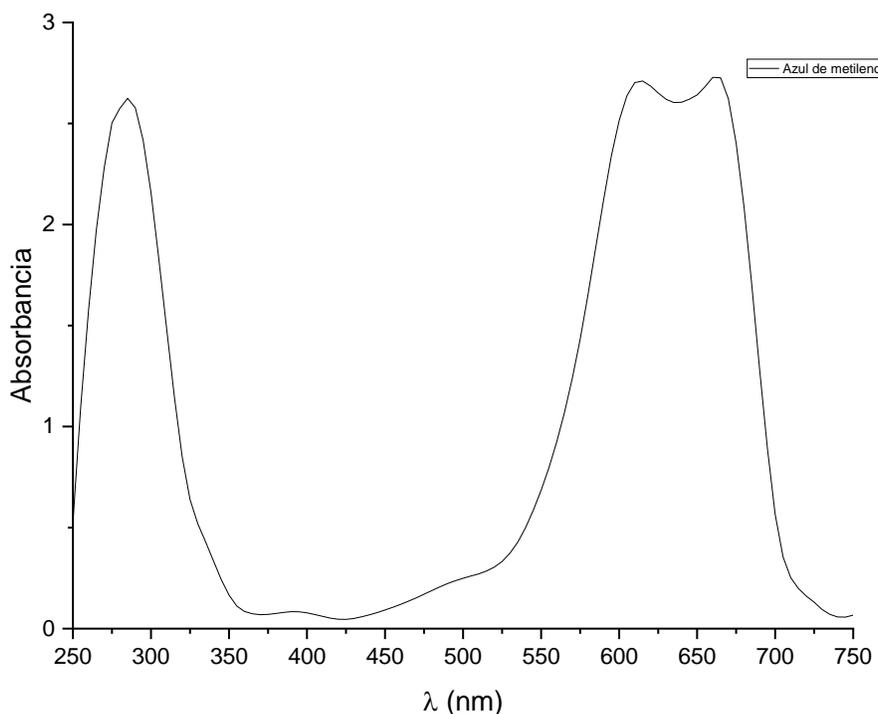


Figura 37. Espectro UV-Vis del colorante AM con una concentración de 50 ppm

La degradación catalítica del colorante AM se realizó utilizando 0.2 g del bionanocomposito, 2 ml de NaBH_4 con una concentración 0.2 M y 50 ml del colorante AM con una concentración de 50 ppm, llevándose a cabo a temperatura ambiente, el avance de la reacción fue monitoreado a través de espectroscopia UV-Vis, el análisis se realizó en la región de 500 nm a 750 nm, en esta región se presenta la $\lambda_{m\acute{a}x}$, tomando una muestra del volumen de reacción cada minuto, el espectro UV-Vis obtenido se muestra en la Figura 38, es posible observar como el pico en 665 nm va disminuyendo conforme pasa el tiempo hasta prácticamente desaparecer después de 27 minutos, la disminución en la absorbancia se debe a la desaparición del grupo cromóforo de la molécula del AM.

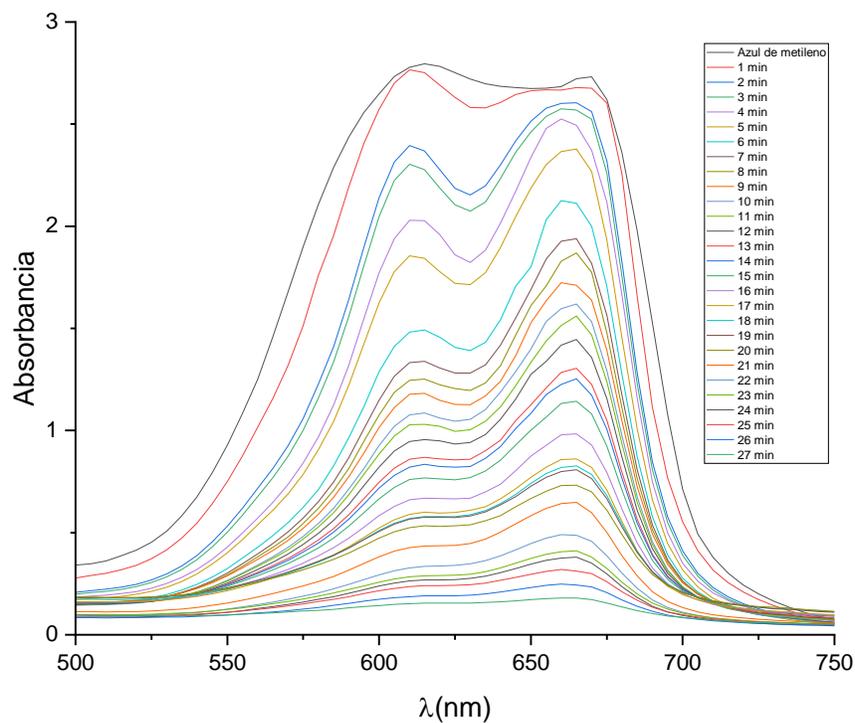


Figura 38. Espectro UV-Vis de la degradación del colorante AM

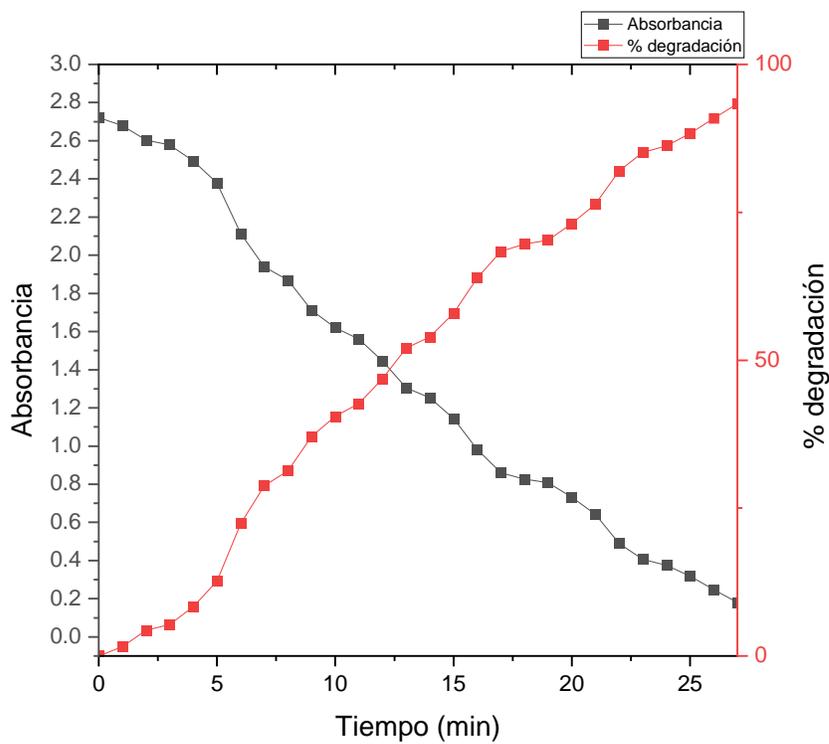


Figura 39. Absorbancia y porcentaje de degradación vs. Tiempo para el colorante AM

En la Figura 39, se muestra una gráfica de la absorbancia y porcentaje de degradación vs. tiempo para la degradación del colorante AM, se puede observar que conforme la absorbancia disminuye el porcentaje de degradación va en aumento, los porcentajes de degradación se calcularon a partir de la ecuación (5), los resultados de los porcentajes de degradación se muestran en la Tabla 9, a los 27 minutos se alcanza un porcentaje de degradación del 93.37%.

Tabla 9. Porcentajes de degradación para el colorante AM

Tiempo	Absorbancia	% degradación
0	2.7218	0
1	2.6792	1.57
2	2.6035	4.35
3	2.5782	5.28
4	2.4943	8.36
5	2.3782	12.62
6	2.1127	22.38
7	1.9383	28.79
8	1.8695	31.31
9	1.7116	37.11
10	1.6195	40.50
11	1.5601	42.68
12	1.4460	46.88
13	1.3042	52.08
14	1.2535	53.95
15	1.1440	57.97
16	0.9832	63.88
17	0.8604	68.39
18	0.8271	69.61
19	0.8088	70.28
20	0.7322	73.10
21	0.6429	76.38
22	0.4892	82.03
23	0.4056	85.10
24	0.3747	86.23
25	0.3178	88.32
26	0.2477	90.90
27	0.1803	93.37

En la Figura 40 se puede observar el colorante AM antes y después de la degradación, al principio se tiene un color azul intenso, después de los 27 minutos de reacción se

obtuvo un líquido prácticamente transparente, la ausencia de color al final de reacción se debe a la desaparición del cromóforo C=N como se puede observar en la Figura 38 donde el pico presente en 665 nm desaparece conforme la reacción avanza hasta obtener un valor en la absorbancia cercano a cero.

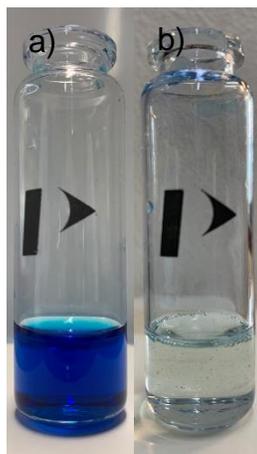


Figura 40. Colorante AM a) antes y b) después de la degradación

Debido a que la concentración del NaBH_4 está en exceso en comparación con la del colorante AM, se espera que la degradación del colorante AM siga una cinética de pseudo primer orden, en la Figura 41 se presenta las gráficas de la A_t/A_0 contra el tiempo y $\ln(A_0/A_t)$ contra el tiempo.

El valor de la velocidad de reacción será igual a la pendiente de la gráfica del $\ln(A_0/A_t)$ en función del tiempo, en la Tabla 10 se muestran los datos experimentales obtenidos de la degradación del colorante AM, realizando una regresión lineal para la gráfica del $\ln(A_0/A_t)$ vs. Tiempo, se obtiene que la ecuación de la recta es $y=0.0958x-0.3466$, con una correlación R^2 de 0.9368, por lo tanto el valor de k_{AM} es de 0.0958 min^{-1} , sustituyendo este valor en la ecuación (6) se obtiene que la ecuación cinética para la degradación del colorante AM es:

$$\ln\left(\frac{A_0}{A_t}\right) = 0.0958 \text{ min}^{-1} \cdot t \quad (9)$$

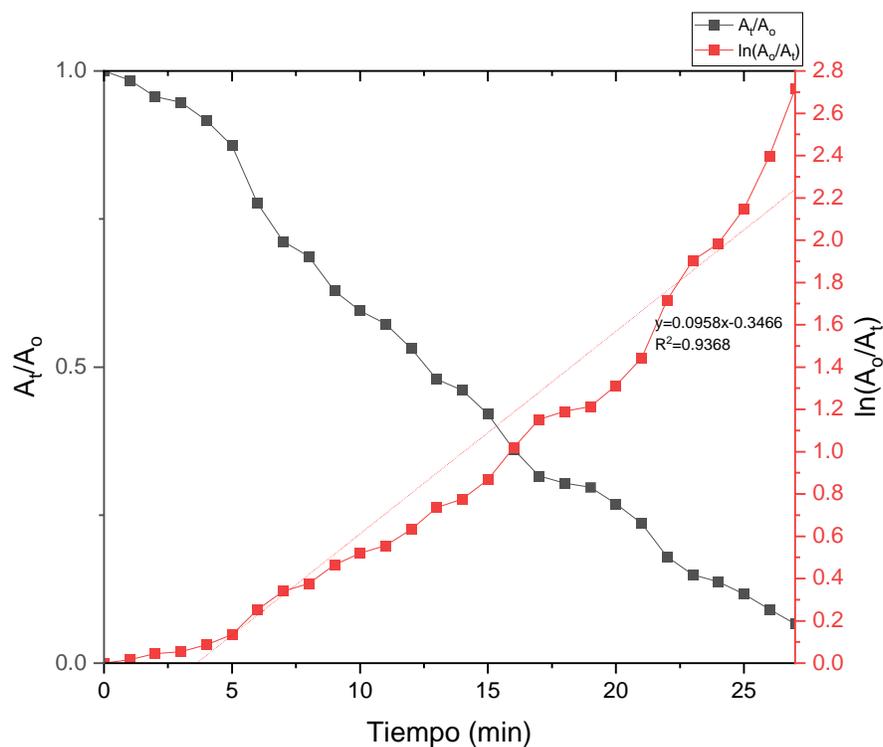


Figura 41. Cinética de la degradación del colorante AM

Tabla 10. Datos cinéticos de la degradación del colorante AM

Tiempo	Absorbancia	A_t/A_0	$\ln(A_0/A_t)$
0	2.7218	1	0
1	2.6792	0.9843	0.0158
2	2.6035	0.9565	0.0444
3	2.5782	0.9472	0.0542
4	2.4943	0.9164	0.0873
5	2.3782	0.8738	0.1349
6	2.1127	0.7762	0.2533
7	1.9383	0.7121	0.3395
8	1.8695	0.6869	0.3756
9	1.7116	0.6289	0.4639
10	1.6195	0.5950	0.5192
11	1.5601	0.5732	0.5565
12	1.4460	0.5312	0.6325
13	1.3042	0.4792	0.7357
14	1.2535	0.4605	0.7754
15	1.1440	0.4203	0.8668
16	0.9832	0.3612	1.0183
17	0.8604	0.3161	1.1517
18	0.8271	0.3039	1.1911

19	0.8088	0.2972	1.2135
20	0.7322	0.2690	1.3129
21	0.6429	0.2362	1.4431
22	0.4892	0.1797	1.7163
23	0.4056	0.1490	1.9037
24	0.3747	0.1377	1.9829
25	0.3178	0.1168	2.1476
26	0.2477	0.0910	2.3968
27	0.1803	0.0662	2.7144

De acuerdo con lo reportado por Naz et al. (2021) la pérdida de color y la disminución de la absorbancia del pico en 665 nm se debe a la degradación del AM a su forma reducida el azul de leucometileno (Figura 42), la degradación del AM posiblemente sigue el siguiente mecanismo, las moléculas catiónicas del colorante aceptan electrones y átomos de H provenientes del anión borohidruro BH_4^- resultando en la ruptura de los dobles enlaces entre N y los anillos aromáticos.

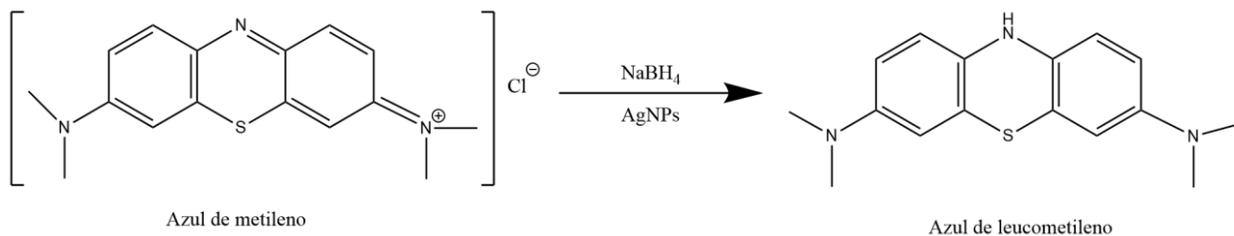


Figura 42. Reacción de degradación del colorante AM (Naz et al., 2021)

Se realizó otro experimento para conocer el efecto que tiene el NaBH_4 y el bionanocomposito por separado en comparación con la degradación catalítica del colorante AM donde estos dos elementos deben de estar juntos para que se lleve a cabo, se utilizaron tres tubos de ensayo, en los tres se agregaron 18 ml del colorante AM con una concentración de 50 ppm, en el primer tubo se agregaron 2 ml de NaBH_4 con una concentración 0.2 M, en el segundo tubo se agregaron 0.2 g de bionanocomposito y en el tercer tubo se agregaron estos dos elementos juntos, el experimento tuvo una duración de dos horas y se llevó a cabo a temperatura ambiente, los espectros UV-Vis obtenidos de cada uno de los tubos se muestran en la Figura 43, los porcentajes de degradación para cada uno de los casos se calculó con base en la ecuación (5), los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 11.

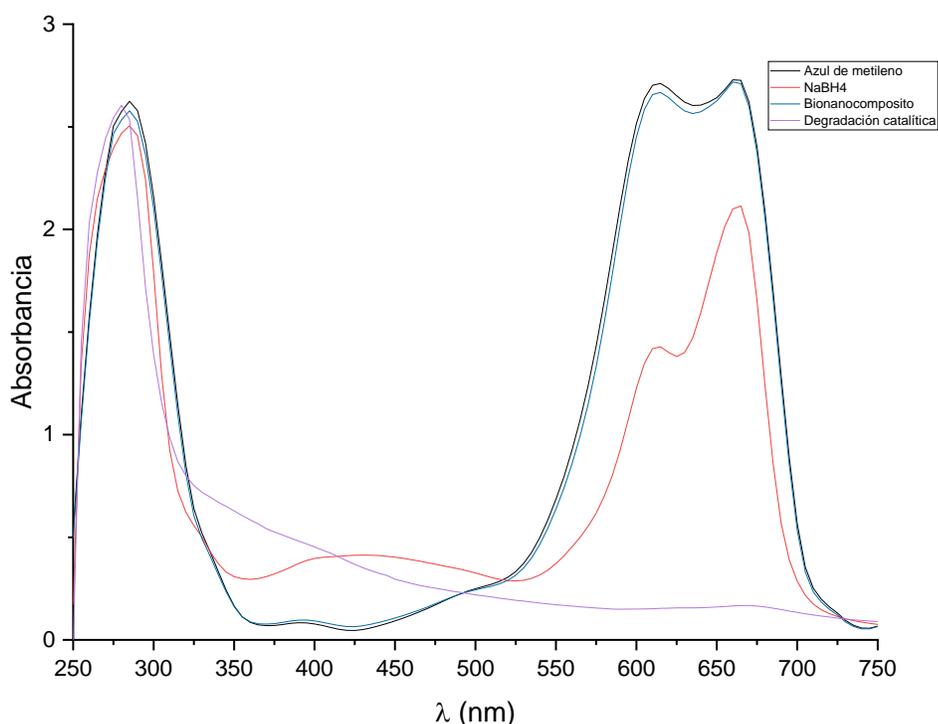


Figura 43. Efecto del NaBH_4 y bionanocomposito en la degradación del colorante AM

En el caso del NaBH_4 se puede observar que aun después de dos horas de contacto el NaBH_4 no fue capaz de degradar el colorante AM en su totalidad, alcanzando un porcentaje de degradación del 22.48%, por lo tanto, el NaBH_4 no es capaz de degradar el colorante AM o bien requerirá de un tiempo muy largo para lograrlo, en el caso del bionanocomposito tampoco es capaz de degradar el colorante AM, alcanzando un porcentaje de degradación del 0.58% por lo cual el bionanocomposito tampoco es capaz de degradar el colorante en su totalidad descartando así la posibilidad de que la degradación sea a través de proceso de adsorción del colorante por el bionanocomposito, en comparación la degradación catalítica alcanzo un porcentaje de degradación del 93.85% y requiriendo un tiempo menor para llegar a este resultando, demostrando así que para llevar a cabo la degradación del colorante AM es necesario tener tanto el NaBH_4 como el bionanocomposito juntos para que se logre degradar el colorante.

Tabla 11. Porcentajes de degradación del colorante AM utilizando solo NaBH₄ y bionanocomposito

	Absorbancia	% degradación
Azul de metileno	2.7218	0
NaBH₄	2.1135	22.48
Bionanocomposito	2.71059	0.58
Degradación catalítica	0.1673	93.85

Se llevó a cabo otro experimento para obtener el volumen máximo de colorante AM que se puede degradar bajo las condiciones mencionadas anteriormente, siendo estas el uso de 2 ml de NaBH₄ con una concentración 0.2 M y 0.2 g de bionanocomposito, se utilizó un volumen de 100 ml del colorante AM con una concentración de 50 ppm, el espectro UV-Vis obtenido se muestra en la Figura 44, su puede observar en el espectro UV-Vis que el volumen de 100 ml del colorante AM no fue degradado en su totalidad aun después de cuatro horas de reacción, siendo posible aun observar el pico presente en 665 nm, la A₀ del colorante AM es de 2.7263, después de cuatro horas de reacción la absorbancia medida fue de 1.0686, con estos dos datos y utilizando la ecuación (5) el porcentaje de degradación obtenido es del 60.79%, indicando que el volumen máximo de colorante que se puede degradar del colorante AM debe de ser menor a 100 ml.

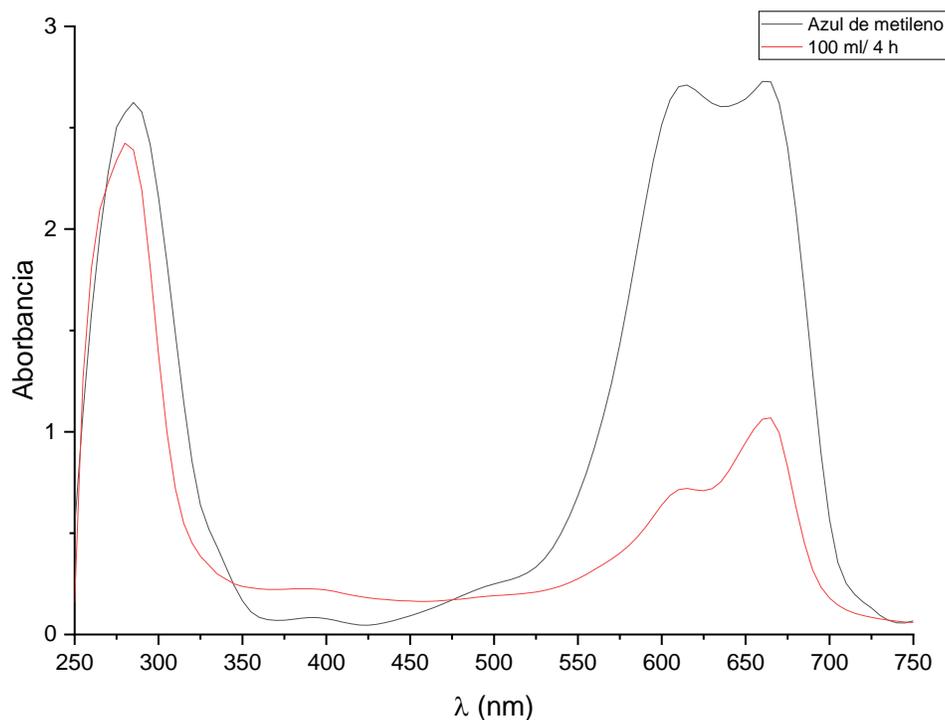


Figura 44. Espectro UV-Vis de la degradación de los diferentes volúmenes utilizados del colorante AM

4.6 Degradación simultánea de los colorantes rojo congo, verde malaquita y azul de metileno

En la Figura 45 se presentan los espectros UV-Vis de la mezcla de los colorantes RC-VM-AM y de la mezcla de los colorantes RC-AM, en el espectro de los colorantes RC-VM-AM se pueden observar los picos característicos del colorante VM presentes en 615 nm y 430 nm, adicionalmente se puede observar un señal débil en 485 nm que se puede atribuir a al colorante RC, no es posible observar ninguno de los picos característicos del colorante AM, debido a que se encuentran en las longitudes de onda de 665 nm y 615 nm respectivamente, siendo estos enmascarados por la señal predominante del colorante VM.

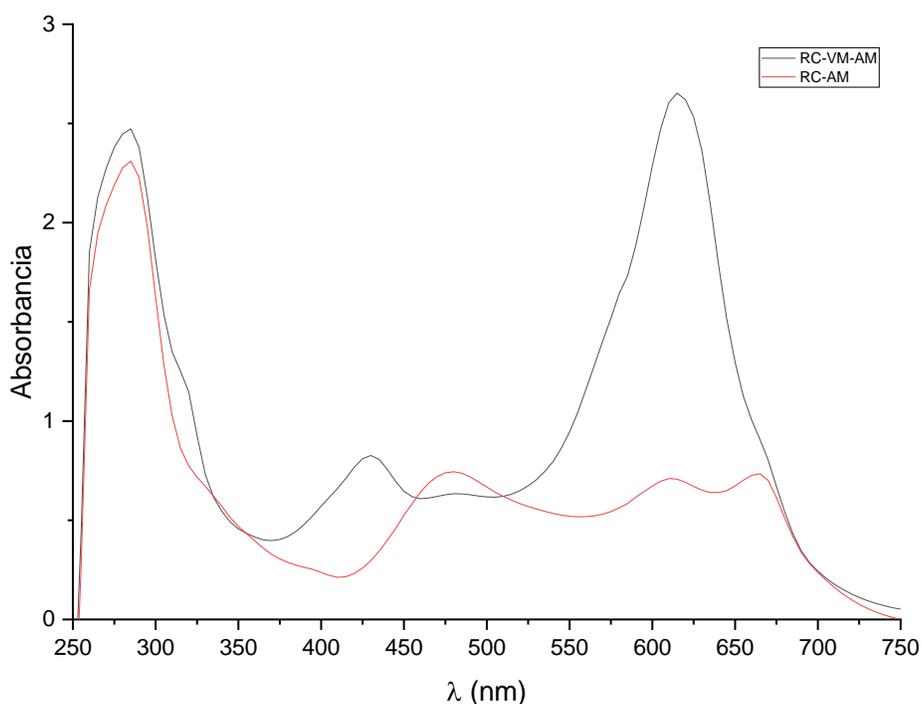


Figura 45. Espectro UV-Vis de la mezcla de los colorantes RC-VM-AM y de la mezcla de los colorantes RC-AM

Adicionalmente en la Figura 45 también se puede observar el espectro UV-Vis de la mezcla de los colorantes RC-AM, obtenido a partir de la mezcla de 16 ml del colorante RC y 16 ml del colorante AM, en este caso si es posible observar los picos característicos del colorante AM en 665 nm y 615 nm, además de observar más definido el pico en 485 nm del colorante RC, también se puede observar un pico en 285 nm en ambos espectros, este pico se puede atribuir a los anillos aromáticos presentes en las estructuras moleculares de cada uno de los colorantes.

De acuerdo con los resultados obtenidos anteriormente es posible degradar los colorantes: RC, VM y AM individualmente, se realizó un experimento mezclando estos tres colorantes para llevar a cabo una degradación simultánea, para esto se tomaron 16 ml de cada uno de los colorantes para tener un volumen total de 48 ml, todos los colorantes con una concentración de 50 ppm, la degradación se llevó a cabo bajo las mismas condiciones mencionadas anteriormente, utilizando 2 ml de NaBH_4 con una concentración 0.2 M y 0.2 g de bionanocomposito, en la Figura 46 se presenta el

espectro UV-Vis de la degradación simultánea, se tomó una muestra del volumen de reacción cada dos minutos durante los primeros 10 minutos de reacción, posteriormente las muestras fueron tomadas cada 5 minutos hasta los 45 minutos de reacción donde ya no se observó un cambio significativo en la absorbancia.

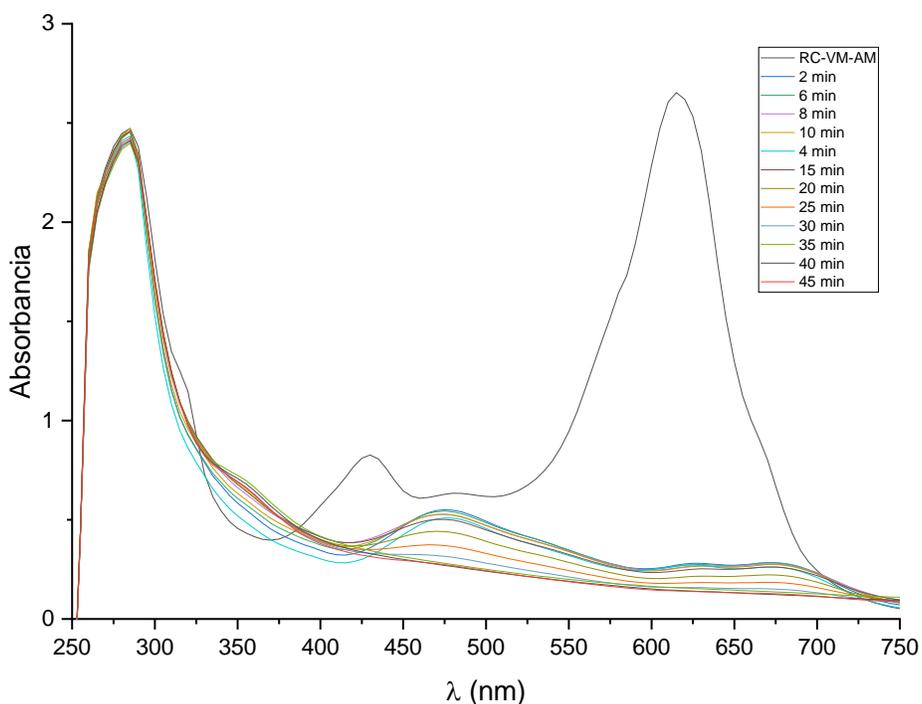


Figura 46. Espectro UV-Vis de la degradación simultánea de la mezcla de los colorantes RC-VM-AM

En la Figura 46 se puede observar que el pico en 615 nm correspondiente al colorante VM desaparece dentro de los primeros 2 minutos de reacción concordando con los resultados obtenidos anteriormente donde también se ve que la degradación del colorante VM ocurre rápidamente, después de los dos minutos aún es posible observar en los espectros obtenidos los picos en 665 nm y 485 nm correspondientes a los colorantes AM y RC respectivamente, el pico del colorante AM desaparece más rápidamente que el del colorante RC, después de los 45 minutos se observa que cada uno de los picos característicos de los tres colorantes han desaparecido quedando solo el pico en 285 nm asociado a los anillos aromático, tomando en consideración solo la $\lambda_{m\acute{a}x}$ registrada de la mezcla de los colorantes RC-VM-AM, correspondiente al

pico en 615 nm se tiene que la A_0 es de 2.6529, después de 45 minutos la absorbancia registrada en 615 nm es de 0.1415, con estos dos valores y utilizando la ecuación (5) se obtiene un porcentaje de degradación del 94.67%.



Figura 47. Mezcla de los colorantes RC-VM-AM a) antes y b) después de la degradación

En la Figura 47 se presenta la comparación entre la mezcla de los colorantes RC-VM-AM antes y después del proceso de degradación, al principio se observa que la mezcla tiene un color verde oscuro, después de la degradación se puede observar prácticamente la desaparición del color quedando solo una ligera coloración amarilla en el líquido.

Capítulo V. Conclusiones

Las nanopartículas de plata sintetizadas con *Heterotheca inuloides* como bioreductor fueron soportadas y estabilizadas exitosamente sobre la superficie de fibras de *Agave lechuguilla* formando así un bionanocomposito que posteriormente fue utilizado como catalizador.

La caracterización del bionanocomposito por SEM-EDS confirmo la presencia de plata sobre la superficie de las fibras, así como la formación de nanopartículas.

La caracterización del bionanocomposito por FTIR permitió identificar los principales grupos funcionales de las fibras de *Agave lechuguilla* y sus interacciones con las nanopartículas de plata.

La caracterización de las nanopartículas de plata a través de espectroscopia UV-Vis permitió identificar la absorbancia máxima en 450 nm, típica de las nanopartículas de plata de forma esférica.

La degradación de los colorantes rojo congo, verde malaquita y azul de metileno se llevó a cabo exitosamente utilizando borohidruro de sodio como agente reductor y el bionanocomposito como catalizador, obteniendo un porcentaje de degradación mayor al 90% para cada uno los colorantes.

El tiempo necesario para la degradación catalítica del colorante rojo congo fue de 13 minutos alcanzando un porcentaje de degradación del 93.16%, el borohidruro de sodio y el bionanocomposito por separado alcanzaron un porcentaje de degradación del 86.06% y 1.08% respectivamente, después de dos horas de contacto.

El tiempo necesario para la degradación catalítica del colorante verde malaquita fue de 10 segundos alcanzando un porcentaje de degradación del 97.9%, el borohidruro de sodio y el bionanocomposito por separado alcanzaron un porcentaje de degradación del 93.33% y 0.32% respectivamente, después de dos horas de contacto.

El tiempo necesario para la degradación catalítica del colorante azul de metileno fue de 28 minutos alcanzando un porcentaje de degradación del 93.85%, el borohidruro

de sodio y el bionanocomposito por separado alcanzaron un porcentaje de degradación del 22.48% y 0.58% respectivamente, después de dos horas de contacto. La degradación simultanea de los tres colorantes fue llevada a cabo exitosamente desapareciendo los picos característicos de los colorantes en el espectro UV-Vis obtenido.

Bibliografía

- Abbasi, E., Milani, M., Fekri Aval, S., Kouhi, M., Akbarzadeh, A., Tayefi Nasrabadi, H., Nikasa, P., Joo, S. W., Hanifehpour, Y., & Nejati-Koshki, K. (2016). Silver nanoparticles: synthesis methods, bio-applications and properties. *Critical Reviews in Microbiology*, 42(2), 173–180.
- Abd Mutalib, M., Rahman, M. A., Othman, M. H. D., Ismail, A. F., & Jaafar, J. (2017). Scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray (EDX) spectroscopy. En *Membrane characterization* (pp. 161–179). Elsevier.
- Ahmad, A., Mohd-Setapar, S. H., Chuong, C. S., Khatoon, A., Wani, W. A., Kumar, R., & Rafatullah, M. (2015). Recent advances in new generation dye removal technologies: novel search for approaches to reprocess wastewater. *RSC Advances*, 5(39), 30801–30818.
- Ahmed, R. H., & Mustafa, D. E. (2020). Green synthesis of silver nanoparticles mediated by traditionally used medicinal plants in Sudan. *International Nano Letters*, 10(1), 1–14.
- Akash, M. S. H., & Rehman, K. (2020). Ultraviolet-visible (UV-VIS) spectroscopy. En *Essentials of Pharmaceutical Analysis* (pp. 29–56). Springer.
- Akhtar, K., Khan, S. A., Khan, S. B., & Asiri, A. M. (2018). Scanning electron microscopy: Principle and applications in nanomaterials characterization. En *Handbook of materials characterization* (pp. 113–145). Springer.
- Albeladi, S. S. R., Malik, M. A., & Al-thabaiti, S. A. (2020). Facile biofabrication of silver nanoparticles using *Salvia officinalis* leaf extract and its catalytic activity towards Congo red dye degradation. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(5), 10031–10044.
- Asha, A. B., & Narain, R. (2020). Nanomaterials properties. En *Polymer science and nanotechnology* (pp. 343–359). Elsevier.

- Beyene, H. D., Werkneh, A. A., Bezabh, H. K., & Ambaye, T. G. (2017). Synthesis paradigm and applications of silver nanoparticles (AgNPs), a review. *Sustainable Materials and Technologies*, 13, 18–23.
- Carmen, Z., & Daniela, S. (2012). *Textile organic dyes-characteristics, polluting effects and separation/elimination procedures from industrial effluents-a critical overview* (Vol. 3). IntechOpen Rijeka.
- Carmona, J. E., Morales-Martínez, T. K., Mussatto, S. I., Castillo-Quiroz, D., & Ríos-González, L. J. (2017). Propiedades químicas, estructurales y funcionales de la lechuguilla (Agave lechuguilla Torr.). *Revista Mexicana de Ciencias Forestales*, 8(42), 100–122.
- Chaudhary, B., & Violet, T. E. (2020). Chemistry of synthetic dyes: a review. *J. Interdiscipl. Cycle Res*, 12(390), 390–396.
- Coballase-Urrutia, E., Pedraza-Chaverri, J., Cárdenas-Rodríguez, N., Huerta-Gertrudis, B., García-Cruz, M. E., Ramírez-Morales, A., Sanchez-Gonzalez, D. J., Martínez-Martínez, C. M., Camacho-Carranza, R., & Espinosa-Aguirre, J. J. (2011). Hepatoprotective effect of acetic and methanolic extracts of *Heterotheca inuloides* against CCl₄-induced toxicity in rats. *Experimental and Toxicologic Pathology*, 63(4), 363–370.
- Deshpande, A. v., & Meghe, R. (2014). Nanomaterials and nanotechnology: Future emerging technology. *Journal Impact Factor*, 5(12), 41–47.
- Dhand, C., Dwivedi, N., Loh, X. J., Ying, A. N. J., Verma, N. K., Beuerman, R. W., Lakshminarayanan, R., & Ramakrishna, S. (2015). Methods and strategies for the synthesis of diverse nanoparticles and their applications: a comprehensive overview. *Rsc Advances*, 5(127), 105003–105037.
- Dutta, A. (2017). Fourier transform infrared spectroscopy. *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization*, 73–93.

- Ealia, S. A. M., & Saravanakumar, M. P. (2017). A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 263(3), 032019.
- Ghiuță, I., Cristea, D., & Munteanu, D. (2017). Synthesis methods of metallic nanoparticles-an overview. *Bulletin of the Transilvania University of Brasov. Engineering Sciences. Series I*, 10(2), 133–140.
- Goswami, M., Baruah, D., & Das, A. M. (2018). Green synthesis of silver nanoparticles supported on cellulose and their catalytic application in the scavenging of organic dyes. *New Journal of Chemistry*, 42(13), 10868–10878.
- Goswami, T., Bheemaraju, A., Sharma, A. K., & Bhandari, S. (2021). Perylenetetracarboxylic acid–incorporated silver nanocluster for cost-effective visible-light-driven photocatalysis and catalytic reduction. *Colloid and Polymer Science*, 299(6), 925–936.
- Gürses, A., Açıkyıldız, M., Güneş, K., & Gürses, M. S. (2016). Dyes and pigments: their structure and properties. En *Dyes and Pigments* (pp. 13–29). Springer.
- Ijaz, I., Gilani, E., Nazir, A., & Bukhari, A. (2020). Detail review on chemical, physical and green synthesis, classification, characterizations and applications of nanoparticles. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 13(3), 223–245.
- Inkson, B. J. (2016). Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. En *Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods* (pp. 17–43). Elsevier.
- Jamkhande, P. G., Ghule, N. W., Bamer, A. H., & Kalaskar, M. G. (2019). Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 53, 101174.

- Jinendra, U., Kumar, J., Nagabhushana, B. M., Raghu, A. v, & Bilehal, D. (2019). Facile synthesis of CoFe₂O₄ nanoparticles and application in removal of malachite green dye. *Green Materials*, 7(3), 137–142.
- Katheresan, V., Kansedo, J., & Lau, S. Y. (2018). Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 4676–4697.
- Khan, I., Saeed, K., Zekker, I., Zhang, B., Hendi, A. H., Ahmad, A., Ahmad, S., Zada, N., Ahmad, H., & Shah, L. A. (2022). Review on methylene blue: its properties, uses, toxicity and photodegradation. *Water*, 14(2), 242.
- Khan, S. A., Khan, S. B., Khan, L. U., Farooq, A., Akhtar, K., & Asiri, A. M. (2018). Fourier transform infrared spectroscopy: fundamentals and application in functional groups and nanomaterials characterization. En *Handbook of materials characterization* (pp. 317–344). Springer.
- Kim, M., Osone, S., Kim, T., Higashi, H., & Seto, T. (2017). Synthesis of nanoparticles by laser ablation: A review. *KONA Powder and Particle Journal*, 2017009.
- Kolahalam, L. A., Viswanath, I. V. K., Diwakar, B. S., Govindh, B., Reddy, V., & Murthy, Y. L. N. (2019). Review on nanomaterials: Synthesis and applications. *Materials Today: Proceedings*, 18, 2182–2190.
- Maleki, A., Ravaghi, P., Aghaei, M., & Movahed, H. (2017). A novel magnetically recyclable silver-loaded cellulose-based bionanocomposite catalyst for green synthesis of tetrazolo [1, 5-a] pyrimidines. *Research on Chemical Intermediates*, 43(10), 5485–5494.
- Martínez-Castañón, G. A., Niño-Martínez, N., Martínez-Gutierrez, F., Martínez-Mendoza, J. R., & Ruiz, F. (2008). Synthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles with different sizes. *Journal of Nanoparticle Research*, 10(8), 1343–1348. <https://doi.org/10.1007/S11051-008-9428-6/TABLES/1>

- Muñoz, E. J., Prieto-García, F., Méndez, J. P., Sandoval, O. A. A., & Laguna, R. R. (2016). Caracterización fisicoquímica de cuatro especies de agaves con potencialidad en la obtención de pulpa de celulosa para elaboración de papel. *Dyna*, 83(197), 232–242.
- Narcia Velasco, M., Castillo Quiroz, D., Vázquez Ramos, J. A., & Berlanga Reyes, C. A. (2012). Turno técnico de la lechuguilla (Agave lechuguilla Torr.) en el noreste de México. *Revista Mexicana de Ciencias Forestales*, 3(9), 81–88.
- Naz, M., Rafiq, A., Ikram, M., Haider, A., Ahmad, S. O. A., Haider, J., & Naz, S. (2021). Elimination of dyes by catalytic reduction in the absence of light: A review. *Journal of Materials Science*, 56(28), 15572–15608.
- Ovalle, S. A., Blanco-Tirado, C., & Combariza, M. Y. (2013). Síntesis in situ de nanopartículas de plata sobre fibras de fique. *Revista Colombiana de Química*, 42(1), 47–63.
- Pandiarajan, J., & Krishnan, M. (2017). Properties, synthesis and toxicity of silver nanoparticles. *Environmental Chemistry Letters*, 15(3), 387–397.
- Park, Y. (2014). A new paradigm shift for the green synthesis of antibacterial silver nanoparticles utilizing plant extracts. *Toxicological Research*, 30(3), 169–178.
- Penner, M. H. (2017). Ultraviolet, visible, and fluorescence spectroscopy. En *Food analysis* (pp. 89–106). Springer.
- Power, A. C., Chapman, J., Chandra, S., & Cozzolino, D. (2019). Ultraviolet-visible spectroscopy for food quality analysis. *Evaluation Technologies for Food Quality*, 91–104.
- Puiggali, J., & Katsarava, R. (2017). Bionanocomposites. En *Clay-Polymer Nanocomposites* (pp. 239–272). Elsevier.
- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., & Ahmad, A. (2010). Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1–3), 70–80.

- Rajan, R., Chandran, K., Harper, S. L., Yun, S.-I., & Kalaichelvan, P. T. (2015). Plant extract synthesized silver nanoparticles: An ongoing source of novel biocompatible materials. *Industrial Crops and Products*, 70, 356–373.
- Rane, A. V., Kanny, K., Abitha, V. K., & Thomas, S. (2018). Methods for synthesis of nanoparticles and fabrication of nanocomposites. En *Synthesis of inorganic nanomaterials* (pp. 121–139). Elsevier.
- Rathore, A., & Devra, V. (2022). Single-Step Green Synthesis of Iron Nanoparticles in the Aqueous Phase for Catalytic Application in Degradation of Malachite Green. *Advanced Energy Conversion Materials*, 16–29.
- Raval, N. P., Shah, P. U., & Shah, N. K. (2016). Nanoparticles loaded biopolymer as effective adsorbent for adsorptive removal of malachite green from aqueous solution. *Water Conservation Science and Engineering*, 1(1), 69–81.
- Rocha, F. S., Gomes, A. J., Lunardi, C. N., Kaliaguine, S., & Patience, G. S. (2018). Experimental methods in chemical engineering: Ultraviolet visible spectroscopy—UV-Vis. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 96(12), 2512–2517.
- Rodríguez-Chávez, J. L., Coballase-Urrutia, E., Nieto-Camacho, A., & Delgado-Lamas, G. (2015). Antioxidant capacity of “Mexican arnica” *Heterotheca inuloides* Cass natural products and some derivatives: Their anti-inflammatory evaluation and effect on *C. elegans* life span. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, 2015.
- Sajid, M. (2022). *Nanomaterials: Types, properties, recent advances, and toxicity concerns*.
- Salem, S. S., Hammad, E. N., Mohamed, A. A., & El-Dougdoug, W. (2022). A comprehensive review of nanomaterials: Types, synthesis, characterization, and applications. *Biointerface Res. Appl. Chem*, 13(1), 41.
- Sharma, G., Kumar, A., Sharma, S., Naushad, M., Dwivedi, R. P., AlOthman, Z. A., & Mola, G. T. (2019). Novel development of nanoparticles to bimetallic

- nanoparticles and their composites: A review. *Journal of King Saud University-Science*, 31(2), 257–269.
- Simion Beldean-Galea, M., Copaciu, F.-M., & Coman, M.-V. (2018). Chromatographic analysis of textile dyes. *Journal of AOAC International*, 101(5), 1353–1370.
- Singh, V., Yadav, P., & Mishra, V. (2020). Recent advances on classification, properties, synthesis, and characterization of nanomaterials. *Green Synthesis of Nanomaterials for Bioenergy Applications*, 83–97.
- Sirdeshpande, K. D., Sridhar, A., Cholkar, K. M., & Selvaraj, R. (2018). Structural characterization of mesoporous magnetite nanoparticles synthesized using the leaf extract of *Calliandra haematocephala* and their photocatalytic degradation of malachite green dye. *Applied Nanoscience*, 8(4), 675–683.
- SREEREMYA, S. (s/f). Congo Red-Review. *Advances*, 1123.
- Suriati, G., Mariatti, M., & Azizan, A. (2014). Synthesis of silver nanoparticles by chemical reduction method: Effect of reducing agent and surfactant concentration. *International Journal of Automotive and Mechanical Engineering*, 10, 1920.
- Tarafdar, J. C., Sharma, S., & Raliya, R. (2013). Nanotechnology: Interdisciplinary science of applications. *African Journal of Biotechnology*, 12(3).
- Tarannum, N., & Gautam, Y. K. (2019). Facile green synthesis and applications of silver nanoparticles: a state-of-the-art review. *RSC Advances*, 9(60), 34926–34948.
- Yadav, T. P., Yadav, R. M., & Singh, D. P. (2012). Mechanical milling: a top down approach for the synthesis of nanomaterials and nanocomposites. *Nanoscience and Nanotechnology*, 2(3), 22–48.
- Yaneva, Z. L., & Georgieva, N. v. (2012). Insights into Congo Red Adsorption on Agro-Industrial Materials- Spectral, Equilibrium, Kinetic, Thermodynamic,

Dynamic and Desorption Studies. A Review. *International Review of Chemical Engineering*, 4(2), 127–146.

Yu, Y., Liu, S., Pei, Y., & Luo, X. (2021). Growing Pd NPs on cellulose microspheres via in-situ reduction for catalytic decolorization of methylene blue. *International Journal of Biological Macromolecules*, 166, 1419–1428.

Zhao, X., Wei, C., Gai, Z., Yu, S., & Ren, X. (2020). Chemical vapor deposition and its application in surface modification of nanoparticles. *Chemical Papers*, 74(3), 767–778.